

**Zusammenhang zwischen der Einzelkettendynamik  
und der Dynamik von Konzentrationsfluktuationen  
in mehrkomponentigen Polymersystemen:  
dynamische Mean–Field–Theorie und  
Computersimulationen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Physik der  
Johannes Gutenberg–Universität Mainz,  
vorgelegt von

**Ellen Reister**

geboren in Ruit

Mainz, 2001

---

*Datum der mündlichen Prüfung:* 20. Dezember 2001

# Zusammenfassung

Um Phasenseparation in binären Polymermischungen zu untersuchen, werden im Rahmen dieser Arbeit zwei dynamische Erweiterungen der selbstkonsistenten Feldtheorie (SCFT) entwickelt. Die erste Methode benutzt eine zeitliche Entwicklung der Dichten und wird *dynamische selbst-konsistente Feldtheorie* (DSCFT) genannt, während die zweite Methode die zeitliche Propagation der effektiven äußeren Felder der SCFT ausnutzt. Diese Methode wird mit *External Potential Dynamics* (EPD) bezeichnet. Für DSCFT werden unterschiedliche kinetische Koeffizienten verwendet, die entweder die lokale Dynamik von Punktteilchen oder die nichtlokale Dynamik von Polymeren, die Rouse'scher Einzelkettendynamik unterliegen, nachbilden. Die EPD-Methode erzeugt mit einem konstanten kinetischen Koeffizienten ‚automatisch‘ die Dynamik von Rouse'schen Ketten und benötigt weniger Rechenzeit als DSCFT. Diese Methoden werden für verschiedene Systeme angewendet.

Zuerst wird spinodale Entmischung im Volumen für eine symmetrische Polymermischung untersucht, wobei der Unterschied zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik im Mittelpunkt steht. Um die Gültigkeit der Ergebnisse zu überprüfen, werden Monte Carlo Simulationen, die das Bondfluktuationsmodell verwenden, durchgeführt. Der Vergleich der Relaxationsraten des Wachstums der Dichtemoden zeigt im Wellenvektorbereich positiver Relaxationsrate eine fast quantitative Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den SCFT-Ergebnissen mit nicht-lokalem kinetischen Koeffizienten. Unterschiede im Zeitintervall des exponentiellen Wachstums der Dichtemoden und in der Relaxationsrate bei größeren Wellenvektoren werden durch Vernachlässigung von Fluktuationen in den SCFT-Berechnungen verursacht, wie EPD-Berechnungen mit Fluktuationen bestätigen.

In Polymermischungen, die von zwei Wänden, die beide die gleiche Sorte Polymere bevorzugen, eingeschränkt werden, wird die Anreicherung an den Wänden untersucht. Die Form der Verarmungsschicht und das Wachstum der Dichte an den Wänden zeigt deutliche Unterschiede zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik. Der Vergleich mit Monte Carlo Simulationen ergibt wieder für nichtlokale Dynamik eine bessere Übereinstimmung.

Für dünne Polymerfilme zwischen antisymmetrischen Wänden, d.h. jede Wand bevorzugt energetisch eine andere Polymerspezies, wird eine Methode entwickelt, mit der Konfigurationen mit einzelnen angeregten Kapillarwellenmoden erzeugt werden können. Die damit durchgeführte Untersuchung der Spannung der parallel zu den Wänden gebildeten Grenzfläche zeigt bei Reduktion der Filmdicke abhängig von der Wandwechselwirkung und dem Flory-Huggins-Parameter eine Zu- oder Abnahme der Spannung. Das jeweilige Verhalten kann durch die Änderung der Dichteprofile senkrecht zu den Wänden bei Reduktion der Filmdicke erklärt werden.

Der Phasenübergang von einer homogenen Mischung zwischen antisymmetrischen Wänden zu einer lokalisierten Phase, zeigt anfänglich die Bildung einer Grenzfläche parallel zu den Wänden und anschließend einen Lokalisierungs-Delokalisierungsübergang. Die Ausbildung der Grenzfläche in der Mitte des Films und die Dauer des Phasenübergangs werden wesentlich durch die Stärke der Wandwechselwirkung beeinflusst. Der Vergleich mit Simulationsergebnissen zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten, wobei zufällige Fluktuationen, die in den SCFT-Berechnungen vernachlässigt werden, eine wichtige Rolle beim Phasenübergang spielen.

Die Untersuchung der Dynamik von Kapillarwellenmoden zeigt ein exponentielles Verhalten der Moden in der Zeit, sofern die Amplituden so klein sind, dass sie nicht miteinander wechselwirken. Ansonsten werden weitere Moden angeregt, die mit den anderen gekoppelt sind.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>9</b>
<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>21</b>
1.1 Die ideale Polymerkette . . . . .	21
1.2 Die frei verbundene Kette . . . . .	21
1.2.1 Flexibilität von Polymerketten . . . . .	22
1.2.2 Die Gauß'sche Verteilung für ideale Polymere . . . . .	23
1.3 Die Gauß'sche Kette . . . . .	23
1.3.1 Eigenschaften einer Gauß'schen Kette . . . . .	25
1.3.2 Gauß'sche Ketten in einem äußeren Feld . . . . .	26
1.4 Reale Polymerketten . . . . .	28
1.4.1 Polymerschmelzen . . . . .	28
1.5 Dynamische Eigenschaften von Polymeren . . . . .	29
1.5.1 Rouse Dynamik . . . . .	29
1.5.2 Reptationsdynamik . . . . .	30
1.6 Polymermischungen . . . . .	32
1.6.1 Flory-Huggins-Theorie . . . . .	32
1.6.2 Kritische Fluktuationen . . . . .	33
1.7 Die selbstkonsistente Feldtheorie für Polymermischungen . . . . .	34
1.7.1 Die Gleichgewichtslösung . . . . .	36
1.7.2 Grenzfälle der selbstkonsistenten Feldtheorie . . . . .	38
1.8 Das de Gennes-Flory-Huggins freie Energiefunktional . . . . .	40
1.8.1 Das Grenzflächenprofil . . . . .	41
1.9 Dynamik von Polymermischungen . . . . .	42
1.9.1 Spinodale Entmischung im Rahmen des de Gennes-Flory-Huggins freien Energiefunktionals . . . . .	44
<b>2 Dynamische Erweiterungen der selbstkonsistenten Feldtheorie</b>	<b>47</b>
2.1 Die dynamische selbstkonsistente Feldtheorie . . . . .	47
2.1.1 Realisierung der DSCFT . . . . .	48
2.1.2 Durchführung der DSCFT . . . . .	51

## INHALTSVERZEICHNIS

---

2.2	Die Methode der External Potential Dynamics . . . . .	52
2.2.1	Realisierung und Durchführung der EPD-Methode . . . . .	56
2.3	Berücksichtigung zufälliger Fluktuationen . . . . .	58
2.3.1	Interpretation der Feldfluktuationen bei der EPD-Methode . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Spinodale Entmischung einer Polymermischung im Bulk</b>	<b>63</b>
3.1	Erzeugung der Anfangskonfigurationen . . . . .	63
3.2	Wahl der Systemparameter . . . . .	64
3.3	Veranschaulichung spinodaler Entmischung in ein und zwei Dimensionen . . . . .	68
3.4	Quantitative Analyse der spinodalen Entmischung . . . . .	71
3.5	Monte Carlo Simulationen . . . . .	75
3.5.1	Das Bondfluktuationsmodell . . . . .	76
3.5.2	Der Vergleich zwischen Monte Carlo Simulationen und SCFT-Berechnungen . . . . .	79
3.6	Vergleich Simulationen — dynamische Mean-Field-Berechnungen . . . . .	81
3.6.1	Der globale Strukturfaktor . . . . .	81
3.6.2	Die Relaxationsrate . . . . .	83
3.7	Der Einfluss von zufälligen Fluktuationen . . . . .	86
3.7.1	Dichtefluktuationen in einer homogenen Mischung . . . . .	86
3.7.2	Fluktuationen in der EPD-Methode . . . . .	89
3.7.3	Einfluss zufälliger Fluktuationen auf spinodale Entmischung . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Dünne Polymerfilme</b>	<b>95</b>
4.1	Einführung . . . . .	95
4.1.1	Der Einfluss der eingeschränkten Geometrie . . . . .	98
4.1.2	Polymermischungen zwischen Wänden mit symmetrischer Wechselwirkung . . . . .	100
4.1.3	Antisymmetrische Wandwechselwirkungen . . . . .	103
4.2	SCFT für eine Polymermischung mit Wänden . . . . .	107
4.2.1	Die DSCFT für einen Polymerfilm . . . . .	109
4.2.2	Die EPD-Methode für einen dünnen Film . . . . .	112
4.2.3	Vergleich von Monte Carlo Simulationen mit SCFT in einem dünnen Film . . . . .	113
4.3	Untersuchung von Polymerfilmen zwischen symmetrischen Wänden . . . . .	115
4.3.1	Experimentelle Untersuchungen symmetrischer Filme . . . . .	115
4.3.2	Wahl der Parameter . . . . .	116
4.3.3	Ergebnisse . . . . .	120
4.4	Polymerfilme zwischen antisymmetrischen Wänden . . . . .	129
4.4.1	Experimentelle Beobachtungen . . . . .	130
4.4.2	Das betrachtete System . . . . .	131
4.4.3	Berechnung der Grenzflächenspannung in einem dünnen Film mittels SCFT . . . . .	139
4.4.4	Ablauf der Phasenseparation im Film . . . . .	147
4.4.5	Der globale Strukturfaktor parallel zu den Wänden . . . . .	157

---

4.4.6	Das zeitliche Wachstum von Kapillarwellenmoden . . . . .	161
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>175</b>
<b>A</b>	<b>Numerische Details</b>	<b>181</b>
A.1	Die Newton–Broyden–Methode . . . . .	181
A.2	Bestimmung der diskreten Zeitintervalle . . . . .	182
<b>B</b>	<b>Fluktuationen in der EPD–Methode im Rahmen der RPA</b>	<b>185</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>189</b>





# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## Symbole

Die Symbole sind in der Reihenfolge ihres Auftretens notiert.

$N$	Anzahl Segmente einer Polymerkette
$a$	Segmentlänge
$\mathbf{R}$	End-zu-End-Vektor einer Polymerkette
$\mathbf{u}$	Verbindungsvektor zwischen zwei Kettensegmenten
$\theta_{i,j}$	Winkel zwischen zwei benachbarten Verbindungsvektoren $\mathbf{u}_i$ und $\mathbf{u}_j$
$R_e$	End-zu-End-Abstand einer Polymerkette
$L$	Länge der Polymerkette
$c(s)$	Korrelation der Winkel zweier Verbindungsvektoren, die sich im Abstand $s$ zueinander befinden
$\tilde{l}$	Persistenzlänge
$b$	Kuhn'sche Segmentlänge
$P_N(\mathbf{R})$	Verteilung des End-zu-End-Vektors $\mathbf{R}$ einer Polymerkette mit $N$ Segmenten
$p(\mathbf{r})$	Verteilung des Abstandes $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ zwischen Punkten entlang der Kette
$\{\mathbf{r}_i\}$	Konformationen der Punkte einer idealen Polymerkette
$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_i\})$	Verteilung der Kettenkonformationen
$\{\mathbf{r}(t)\}$	Konformationen einer idealen Polymerkette in kontinuierlicher Schreibweise mit dem Konturparameter $t$
$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}(t)\})$	Verteilung der Kettenkonformationen in kontinuierlicher Schreibweise; sog. Wiener Maß
$R_g$	Gyrationsradius
$\hat{\phi}(\mathbf{r})$	mikroskopische Polymerdichte
$P(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$	Paarkorrelationsfunktion
$\mathbf{q}, q$	Wellenvektor, Betrag des Wellenvektors
$S(\mathbf{q})$	statischer Einzelkettenstrukturfaktor
$g_D(x)$	Debye-Funktion
$q(\mathbf{r}, t)$	Wahrscheinlichkeit, dass man das Ende eines Kettenabschnitts der Länge $t$ am Ort $\mathbf{r}$ antrifft

SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

$\phi(\mathbf{r})$	mittlere Monomerteilchenzahldichte am Ort $\mathbf{r}$
$t$	Zeit
$D$	Diffusionskonstante
$T$	Temperatur
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$N_e$	Entanglement-Länge
$f_{FH}$	Flory-Huggins-Energie pro Monomer
$\phi_{A,B}$	Anzahldichte der A- bzw. B-Monomere
$n_{A,B}, n$	Anzahl A- bzw. B-Polymere, Gesamtzahl Polymere im System
$N_{A,B}$	Polymerisierungsgrad der A- bzw. B-Polymere
$\chi$	Flory-Huggins-Parameter
$\epsilon_{AA, BB, AB}$	Nächste-Nachbar-Wechselwirkungsparameter eines Gittermodells
$z$	Koordinationszahl des Gitters
$\mu$	chemisches Potential
$S_{\text{coll}}(\mathbf{q})$	globaler Strukturfaktor
$P_{\text{coll}}(\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$	Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion
$\rho$	mittlere Monomerdichte des Systems
$V$	Volumen des Systems
$F, \mathcal{F}$	freie Energie des Systems
$\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B$	mikroskopische Dichten der A- und B-Monomere
$Z$	Zustandsumme
$W_A, W_B; W, U$	effektive äußere Felder der SCFT
$Q_{A,B}$	Einzelkettenzustandsumme
$\bar{\phi}_{A,B}$	mittlere Anzahldichte der A- bzw. B-Monomere
$\phi_{\text{coex}}^{(1)}, \phi_{\text{coex}}^{(2)}$	mittlere Dichte bei Koexistenz
$\xi$	Korrelationslänge
$\sigma$	Grenzflächenspannung
$\mathbf{J}$	Monomerstromdichte
$\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \Lambda(\mathbf{q})$	Onsager-Koeffizient
$\eta(\mathbf{r}), \eta_q$	zufällige Fluktuationen
$\tau_q$	Relaxationszeit der Dichtemoden bei spinodaler Entmischung
$R(q) = -\tau_q^{-1}$	Relaxationsrate der Dichtemoden bei spinodaler Entmischung
$q_c, \lambda_c$	kritischer Wellenvektor, kritische Wellenlänge der spinodalen Entmischung
$q_m$	Wellenvektor, bei dem die Relaxationsrate maximal ist
$L, L_x, L_y, L_z$	Systemlänge
$G[U, W]$	Ausdruck für die freie Energie, der nur noch von den effektiven äußeren Feldern abhängt
$m = (\phi_A - \phi_B)/2$	Ordnungsparameter einer Polymermischung
$\Lambda_W$	Onsager-Koeffizient der effektiven äußeren Felder
$\mu_W$	chemisches Potential bezüglich des äußeren Feldes $W$

---

$w$	Grenzflächenbreite
$\mathbf{r}_s$	Lage des Schwerpunkts eines Polymers
$z_{\text{eff}}$	effektive Koordinationszahl des Gitters im Bondfluktuationsmodell
$\Delta$	Filmdicke
$A$	Fläche einer Grenzfläche
$T_w$	Temperatur des Benetzungsübergangs
$\vartheta_{\text{wall}}$	Kontaktwinkel einer Grenzfläche mit der Wand
$u(y, z)$	Abweichung der Grenzfläche von ihrer intrinsischen Gleichgewichtslage
$V(u)$	Energieunterschied bei Verschiebung der Grenzfläche um $u$ zu einer der Wände hin
$C(y, z)$	Korrelationsfunktion der Kapillarwellen
$\xi_{  }$	Korrelationslänge der Kapillarwellen parallel zu den Wänden
$\Phi_0(\mathbf{r})$	Gesamtdichteprofil in der SCFT für dünne Filme
$\Delta^0$	tatsächliche Filmdicke in der SCFT
$\varepsilon$	Im Zusammenhang mit SCFT für dünne Filme: Breite des Randfeldes
$\mathcal{V}$	effektives Volumen des Polymerfilms
$H(\mathbf{r})$	Wandwechselwirkung
$\Lambda_1, \Lambda_2$	Parameter der Wandwechselwirkung $H(\mathbf{r})$
$\varepsilon_w$	Wandwechselwirkungsparameter in den Monte Carlo Simulationen
$S_{  }(q)$	globaler Strukturfaktor parallel zu den Wänden
$\phi_{\perp, A}$	senkrecht zu den Wänden gemittelte Dichte
$\Lambda_u$	kinetischer Koeffizient der Kapillarwellenmoden
$\mu_u$	chemisches Potential bezüglich $u$

## Abkürzungen

AFM	Atomkraftmikroskop
BFM	Bondfluktuationsmodell
DSCFT	dynamische selbstkonsistente Feldtheorie
EPD	External Potential Dynamics
FRES	Forward-Recoil-Spektrometrie
MCS	Monte Carlo Steps
NRA	Nuclear Reaction Analysis
PRISM	Polymer Reference Interaction Site Model
RPA	Random Phase Approximation
SCFT	selbstkonsistente Feldtheorie
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SFM	Rasterkraftmikroskop
SNOM	Rasternahfeldmikroskop
SSL	strong segregation limit
WSL	weak segregation limit



# Einleitung

Polymermischungen [1, 2] sind im Laufe der Zeit immer mehr ein Teil unseres täglichen Lebens geworden, sei es z.B. als Verpackungen, im Automobil oder als Textilien. Dies zeigt, dass es technologisch von größter Wichtigkeit ist, möglichst kostengünstig und einfach Materialien herzustellen, die gewissen Anforderungen, wie z.B. Schlagfestigkeit, Recyclingfähigkeit oder verbesserter Adhäsion, genügen. Ähnlich wie Metall- oder Keramiklegierungen kann die Mischung zweier Polymersorten Eigenschaften erzeugen, die die Ausgangsstoffe nicht aufweisen [3]. Ausschlaggebend für die unterschiedlichen makroskopischen Eigenschaften sind die mesoskopischen Morphologien in der Mischung. Dabei spielt die Prozessführung eine entscheidende Rolle, welche Morphologien erzeugt werden, und somit welche makroskopischen Eigenschaften erzielt werden. Die Herstellung ‚maßgeschneiderter‘ Materialien [4] ist aber noch immer sehr aufwendig, da man bisher nur auf Erfahrungen bei der Produktion zurückgreifen kann. Dabei ist es aber durchaus möglich, dass man von seinen Erfahrungen fehlgeleitet wird und sich die resultierenden Eigenschaften deutlich von den gewünschten unterscheiden. Meist müssen unzählige Versuche unternommen werden, bis man den gewünschten Stoff erzeugt hat. Um Vorhersagen machen zu können, wie sich die jeweilige Prozessführung in der resultierenden Mischung bemerkbar macht, benötigt man daher ein Grundverständnis, wie Phasenübergänge in Polymermischungen ablaufen.

Überlegt man sich nun, wie man Polymere theoretisch erfassen kann, stellt sich unweigerlich die Frage, ob diese Aufgabe für langkettige Moleküle, die aus bis zu  $N \approx 10^3 - 10^5$  chemisch identischen Einheiten, den Monomeren, aufgebaut sind [5], überhaupt möglich sein kann. Die Monomere entlang einer Kette sind chemisch gebunden, wobei es sowohl eine feste Bindungslänge als auch einen wohldefinierten Bindungswinkel zwischen den Verknüpfungen, den sogenannten *Bonds*, gibt. Da aber die Bonds relativ frei um ihre Achse rotieren können, fallen Richtungskorrelationen entlang des Polymers auf einer sehr kurzen Strecke ab [6]. Auf einer größeren Längenskala findet man also eine frei verbundene, d.h. flexible Kette vor, deren Elemente sich in alle möglichen Raumrichtungen orientieren können. Eigenschaften, die durch diese neue Längenskala dominiert werden, hängen nicht mehr von der mikroskopischen Struktur des Polymers ab. Dies ist nur ein Beispiel, das zeigt, dass man durch räumliche Vergrößerung eines Modells, d.h. durch ein *Coarse-Graining*, Eigenschaften auf größeren Längenskalen berechnen kann, auch ohne genaue Kenntnis der mikroskopischen Struktur. Dem vergrößerten Element werden sozusagen wenige Eigenschaften zugeordnet, die eine Folge der kleineren Längenskalen sind. Ein *Coarse-Graining* ist für Polymere auf vielen Längenskalen möglich, weshalb Polymere und ihre Mischungen als Modellsysteme für die statistische Physik angesehen werden können

[7, 8]. Da es auch in nächster Zukunft nicht möglich sein wird, aus den mikroskopischen Details makroskopische Eigenschaften auszurechnen —Man bedenke nur, dass die Anzahl Teilchen in einem Kubikzentimeter einer Polymerschmelze in der Größenordnung von  $10^{23}$  liegt—, kann ein solches Ziel nur durch verschiedene Stufen des Coarse-Graining erreicht werden. Der Versuch, die verschiedenen Zeit- und Längenskalen eines Systems mittels möglichst weniger Theorien zu beschreiben, ist eines der wichtigsten und meist untersuchten Ziele in der statistischen Physik [9].

Zur Beschreibung von Polymermischungen sind seit ca. 60 Jahren immer neuere und ausgefeiltere Theorien entwickelt worden. Der klassische Zugang, Polymermischungen durch ein möglichst einfaches Modell zu beschreiben, das aber die Universalität der Polymere mitberücksichtigt, geht unabhängig auf Flory [10] und Huggins [11] zurück. In ihrem Modell werden die vergrößerten Polymere auf einem einfach kubischen Gitter abgebildet. Die Polymere bestehen aus einer Kette nächster Nachbarn auf dem Gitter. Die kurzreichweitige Wechselwirkung bevorzugt den Kontakt zwischen Segmenten der gleichen Sorte und bestraft den Kontakt zweier Segmente unterschiedlicher Sorte. Dieses Modell liefert schließlich eine Mean-Field-Theorie, die Dichte- und Zusammensetzungsfluktuationen vernachlässigt. Trotz der Einfachheit dieses Modells erfasst es zumindest qualitativ das Verhalten einer Polymermischung sehr gut, so dass es auch jetzt in keiner Einführung zur Physik von Polymermischungen fehlt.

Das Flory-Huggins-Modell lieferte häufig auch den Ausgangspunkt für neuere Theorien, die versuchten manche der starken Vereinfachungen des Flory-Huggins-Modells rückgängig wieder einzubauen. Beispiele hierfür sind die Untersuchung von Kompressibilitätseffekten [12–14] oder die Form der Monomere [15]. Die ursprüngliche Theorie beinhaltet keine räumlichen Abhängigkeiten; ähnlich einer Ginzburg-Landau-Entwicklung kann die Flory-Huggins-Theorie durch einen Gradiententerm erweitert werden [16–18]. Mit Hilfe des Polymer Reference Interaction Site Model (PRISM) [19] wird versucht, den Einfluss von Dichte- und Zusammensetzungsfluktuationen mitzubersichtigen.

Dabei mag man sich allerdings fragen, ob eine Mean-Field-Theorie wirklich zur Beschreibung von Polymeren angemessen ist. Aufschluss darüber liefert die Auswertung des Ginzburg-Kriteriums [20], das besagt, dass eine Mean-Field-Näherung nur dann sinnvolle Ergebnisse liefern kann, wenn die Fluktuationen des Ordnungsparameters  $\langle(m - \langle m \rangle)^2\rangle$  eines Systems —für eine Polymermischung ist das die Differenz der Dichten der unterschiedlichen Polymersorten— gering sind gegenüber dem quadrierten Mittelwert des Ordnungsparameters  $\langle m \rangle^2$ . Sowohl der Ordnungsparameter als auch dessen Fluktuationen lassen sich als Potenzgesetze des relativen Abstandes der Temperatur vom kritischen Punkt  $t = (T - T_c)/T_c$  ausdrücken.  $T_c$  ist die kritische Temperatur. Mit  $\langle(m - \langle m \rangle)^2\rangle \sim N^{-1/2} t^{d\nu - \gamma}$  und  $\langle m \rangle^2 \sim t^{2\beta}$  folgt für das Ginzburg-Kriterium  $t \ll 1/N$ .  $d$  ist die Dimension des Systems,  $N$  die Kettenlänge,  $\nu$ ,  $\gamma$  bzw.  $\beta$  sind die kritischen Mean-Field-Exponenten für die Korrelationslänge, den Strukturfaktor bzw. den Ordnungsparameter. Da sich Polymere gerade durch ihre große Kettenlänge, also einem hohen  $N$ -Wert auszeichnen, ist der Gültigkeitsbereich für Mean-Field-Theorien in Polymersystemen sehr groß [21–24]. Erst in unmittelbarer Nähe zum kritischen Punkt zeigt sich, dass Polymermischungen der 3D-Ising-Universalitätsklasse angehören, wie auch in Simulationen [25, 26] bestätigt.

Unter der Vielzahl der darüber hinaus entwickelten Theorien zur Beschreibung von Polymermischungen nimmt die *selbstkonsistente Feldtheorie (SCFT)* unter den Mean-Field-Theorien

---

durch ihren Erfolg eine Sonderstellung ein. Obwohl es eigentlich auch eine Mean-Field-Theorie darstellt, so ist sie doch weitaus mächtiger als die Gradientenentwicklungen der Flory-Huggins-Theorie, da auch der Fall starker Entmischung, d.h. die Bildung scharfer Grenzflächen, sinnvoll untersucht werden kann. Den von Edwards [27] entwickelten Formalismus, um eine Gauß'sche Kette mit Hilfe von Pfadintegralen zu beschreiben, ausnutzend wurde sie Anfang der 1970er von Helfand et al. [28, 29] entwickelt. Ausgehend von der Zustandsumme für eine Mischung, die die Summe über alle Konformationen der Ketten enthält, werden in der SCFT effektive äußere Felder in die Formulierung eingeführt. Damit lässt sich die Beschreibung des Systems auf ein Einzelkettenproblem reduzieren. Man kann sich das folgendermaßen vorstellen: Anstelle jede einzelne Kette bei Berechnung der Zustandsumme zu berücksichtigen, was ohnehin eine nicht zu bewältigende Aufgabe darstellt, reicht es aus, das System mit Hilfe der mittleren Dichte einer einzelnen Polymerkette zu beschreiben, die sich in einem äußeren Feld befindet. Dieses äußere Feld muss aber bewirken, dass sich die Konformation der einzelnen Kette genauso verhält, wie wenn sie von den vielen Polymerketten umgeben ist; Das Feld ist also ein effektives Feld, das die Wechselwirkung der anderen Ketten auf die ausgezeichnete einzelne Kette repräsentiert, was auch den Mean-Field-Charakter dieser Beschreibung zeigt. Das Wechselspiel, dass die mittlere Dichte der einzelnen Kette bei verändertem äußeren Feld beeinflusst wird, sich aber auch das äußere Feld ändern muss, wenn sich die Dichte der ausgezeichneten Kette ändert, führt zu einer Selbstkonsistenzbedingung, die der Methode ihren Namen verleiht. Seit den Anfängen der SCFT ist die Methode für eine große Anzahl verschiedener Problemstellungen verwendet worden, wie z.B. Diblock-Copolymersysteme [30–36], Triblock-Copolymere [37, 38], Homopolymermischungen in eingeschränkten Geometrien [39–42] oder Polymerbürsten [43, 44]. Auch verschiedene Kettenmodelle sind im Rahmen der SCFT verwendet worden [45, 46]. Zur quantitativen Überprüfung sind sogar erfolgreiche Vergleiche mit Experimenten durchgeführt worden [47]. Es wurden in einer großen Anzahl verschiedener Systeme [39, 48–50] bemerkenswerte quantitative Übereinstimmungen mit Simulationsergebnissen erzielt.

Die große Vielzahl an Methoden zur Beschreibung von Polymermischungen hat bewirkt, dass man inzwischen ein relativ gutes Bild über Gleichgewichtseigenschaften gewonnen hat. Im Vergleich dazu sind dynamische Eigenschaften von Polymeren weit weniger gut verstanden. Möchte man dynamische Eigenschaften im Rahmen einer Mean-Field-Theorie untersuchen, liegt es nahe eine der Beschreibungen für das Gleichgewicht eines Systems dahingehend zu erweitern. Hierfür wird meist versucht, die gewöhnliche Diffusionsgleichung für die Dichte zu verwenden, die bei gegebenem chemischen Potential die zeitliche Ableitung der Dichte liefert. Diese zeitliche Ableitung der Dichte wird wiederum numerisch aufintegriert, um die zeitliche Entwicklung der Dichten zu erhalten. Um eine Gleichgewichtstheorie dynamisch zu erweitern, benötigt man also im Wesentlichen einen Ausdruck für die freie Energie bzw. für das chemische Potential des Systems, der schnell und effektiv ausgewertet werden kann.

Erste Versuche zur Beschreibung dynamischer Eigenschaften beruhen auf einer dynamischen Erweiterung der Gradientenentwicklung der freien Energie eines Systems. Nachdem Cook [51] eine vergleichbare Methode für Metalllegierungen verwendet hat, und Cahn und Hilliard [52, 53] diese Methode zur Untersuchung einfacher Flüssigkeiten benutzten, spricht man dabei meist von der sogenannten Cahn-Hilliard-Cook-Theorie. Da die Gradientenentwicklungen gewöhnlich Ginzburg-Landau-Entwicklungen entsprechen, wird auch häufig von zeitabhängiger Ginzburg-

Landau–Theorie geredet. Der Ausdruck für die freie Energie ist dabei relativ einfach, wodurch die numerische Implementierung dieser Methode sehr schnell ist. Deshalb wurde und wird diese Methode für sehr viele Fragestellungen, wie z.B. verschiedene Stadien der spinodalen Entmischung in unterschiedlichen Systemen [54–57], Pinning [58], Morphologiebildung [59] usw., verwendet. Da die Gradientenentwicklungen auch im Gleichgewicht eher als qualitative Theorien angesehen werden dürfen, muss dies auch für die dynamischen Erweiterungen gelten. Diese Theorien zur Beschreibung der Dynamik eines Systems können somit durchaus Aufschluss geben, wie eine Phasentrennung in einem System abläuft, die Ergebnisse dürfen aber nur als qualitative Hinweise interpretiert werden.

Um eine quantitativ bessere Beschreibung der Dynamik von Phasenübergängen zu erhalten, ist es das wesentliche Ziel dieser Arbeit, die SCFT als Ausgangspunkt auszunutzen und die neugewonnene Methode in verschiedenen Systemen anzuwenden. Man erhofft sich, dass man durch die dynamische Erweiterung der SCFT ein ähnliches Maß an Genauigkeit bei der Beschreibung der Dynamik erhält, wie man mit Hilfe der SCFT für Gleichgewichtseigenschaften gewonnen hat. Obwohl dieser Ansatz prinzipiell nicht neu ist und von einigen anderen Gruppen [60–64] auch verwendet wurde, wird in der Mehrzahl der Arbeiten zu dynamischer SCFT aber nicht berücksichtigt, dass es für eine quantitativ gute Beschreibung nicht ausreicht, einen guten Ausdruck für die freie Energie des Systems zu verwenden, sondern auch sorgfältig überlegt werden muss, welchen Einfluss die Dynamik einzelner Ketten auf die kollektive Dynamik der Phasentrennung hat. In der zur Beschreibung der Dynamik notwendigen Diffusionsgleichung, geht die der kollektiven Dynamik zu Grunde liegende Einzelkettendynamik über einen kinetischen Koeffizienten, den sogenannten *Onsager–Koeffizienten*, ein. Aus rechentechnischen Gründen wird dieser Koeffizient häufig konstant gesetzt, was in manchen Fällen die Dynamik von punktförmigen Teilchen modelliert. Man redet dann von lokaler Dynamik. Überlegt man sich, dass Polymere doch über eine beträchtliche Ausdehnung verfügen, und so eine äußere Kraft, die an einem Ort wirkt, eine Dichteänderung an einer anderen Stelle des Systems induzieren kann, muss man zu dem Schluss kommen, dass diese Beschreibung quantitativ nicht korrekt sein kann. Obwohl es für eine Vielzahl Systeme, insbesondere bei sehr asymmetrischen Bestandteilen in der Mischung [65, 66], noch nicht geklärt ist, wie der Onsager–Koeffizient modelliert werden muss, so kann er für einfache Systeme mit symmetrischen Rouse’schen Ketten oder Ketten, die Reptationen unterliegen, genau angegeben werden [16, 23, 67, 68]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Unterschied zwischen Rouse’scher Dynamik und lokaler Dynamik untersucht.

Auch wenn man der Ansicht ist, dass man eine quantitativ korrekte Theorie entwickelt hat, so muss man sich doch durch den Vergleich mit Ergebnissen anderer Methoden davon überzeugen. Die letzte Bestätigung für die Gültigkeit einer Theorie ist das Experiment. Prinzipiell sind Polymere zur experimentellen Untersuchung von dynamischen Eigenschaften sehr gut geeignet, da die Ausdehnung der Ketten zu einer Verlangsamung der Prozesse führt. Polymermischungen benötigen bis zu mehreren Wochen, um nach einer Phasenseparation ins Gleichgewicht zu gelangen. Dennoch gestaltet sich der quantitative Vergleich mit theoretischen Ergebnissen als sehr schwierig, da der tatsächliche Verlauf der Phasentrennung im Experiment durch viele äußere Umstände, wie z.B. die Herstellung der Probe, mögliche Polydispersivität oder starke Asymmetrien in der Glasübergangstemperatur der Bestandteile der Mischung, beeinflusst wird. Infolge solcher Schwierigkeiten hat die Bedeutung von Simulationen in allen Bereichen der Physik im-



---

mer mehr zugenommen und ist zu einem festen Bestandteil der Physik geworden. Gerade die Möglichkeit, genau die Eigenschaften in einer Simulation zu berücksichtigen, die in eine Theorie eingehen, hat in vielen Fällen Theorien bestätigt oder Grenzen einer Theorie aufgezeigt. Bei Experimenten hingegen lässt sich meist nicht genau abschätzen, wie gewisse äußere Umstände die Ergebnisse, die man versucht zu gewinnen, beeinflussen.

Auch zur Simulation von Polymeren sind vielfältige Simulationsmethoden [69, 70] entwickelt worden. Unter den Monte Carlo Simulationen hat sich seit der Entwicklung von Carmesin und Kremer 1988 [71] das *Bondfluktuationsmodell* (BFM) etabliert [72, 73]. Vielfältige Arbeiten, die unter anderem Einzelkettenverhalten [74], Bildung von Grenzflächen in Mischungen [75, 76], Phasentypen in Copolymersystemen [31, 77] etc. untersuchten, haben zum Erfolg dieses Modells beigetragen. Da makroskopische Eigenschaften von Polymeren nicht von den mikroskopischen Details der Ketten abhängen, genügt es bei Simulationen effektive Kettensegmente zu verwenden, um ein möglichst einfaches Modell zu verwenden. Im BFM werden diese effektiven Segmente, die ca. 3 – 5 chemischen Einheiten entsprechen, durch einen Würfel auf einem kubischen Gitter dargestellt. Dieses Gittermodell zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass es alle wesentlichen Eigenschaften von Polymeren, wie Konnektivität der Ketten, die Excluded-Volume-Bedingung und die thermische Wechselwirkung von Monomeren untereinander, enthält. Da man bei Wahl geeigneter Methoden zur Erzeugung neuer Konfigurationen die diffusive Dynamik von Polymeren simulieren kann, wird das BFM in dieser Arbeit zur Validierung der dynamischen SCFT verwendet. Es wird spinodale Entmischung im Volumen und Phasentrennung in verschiedenen Filmgeometrien untersucht.

Interessant an einem solchen Vergleich ist es, ob Modelle, für die ein unterschiedliches Maß an Coarse-Graining durchgeführt wird, auch quantitativ übereinstimmen können. In den Simulationen sind die kleinsten räumlichen Einheiten die effektiven Segmente, die ca. 3 – 5 chemischen Monomeren entsprechen. Das Coarse-Graining in der SCFT spielt sich auf einer wesentlich größeren Längenskala ab: die kleinste Länge, die man berücksichtigt, ist der End-zu-End-Abstand eines Polymers, der  $\sqrt{N}$  mal größer ist als die effektive Segmentlänge, wenn  $N$  die Anzahl effektiver Segmente eines Polymers ist. Welche Längen in die jeweilige Methode eingehen, wird in Abbildung 1 nochmals verdeutlicht. Nachdem für Gleichgewichtsphänomene schon quantitative Übereinstimmungen zwischen SCFT und BFM aufgezeigt werden konnten [39, 48–50], wäre eine Übereinstimmung für dynamische Eigenschaften eine weitere Bestätigung für das der SCFT zu Grunde liegende Coarse-Graining.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Sowohl die SCFT als auch die Dynamik von Polymeren beruht auf mehreren theoretischen Konzepten. Einige dieser Grundlagen werden im ersten Kapitel kurz vorgestellt. Im folgenden Kapitel wird aufgezeigt, wie die SCFT zur dynamischen Erweiterung ausgenutzt werden kann. Dabei werden zwei Vorgehensweisen beschrieben: Einerseits kann die freie Energie der SCFT nur als Funktion der Dichte dargestellt werden. Dies ist dann der Ausgangspunkt, um die übliche Diffusionsgleichung zu verwenden, mit der man die zeitliche Ableitung der Dichte berechnen kann. Eine zeitliche Entwicklung der Dichten erhält man durch numerische Integration. Diese Methode wird *dynamische selbstkonsistente Feldtheorie* (DSCFT) genannt. Die andere Methode nutzt die Möglichkeit aus, das System nur mit Hilfe der effektiven äußeren Felder zu beschreiben. Daraus folgt eine zeitliche Propagation der äußeren Felder, wobei gezeigt wird, dass diese Methode Rouse'sche Dynamik ‚automatisch‘ berücksich-

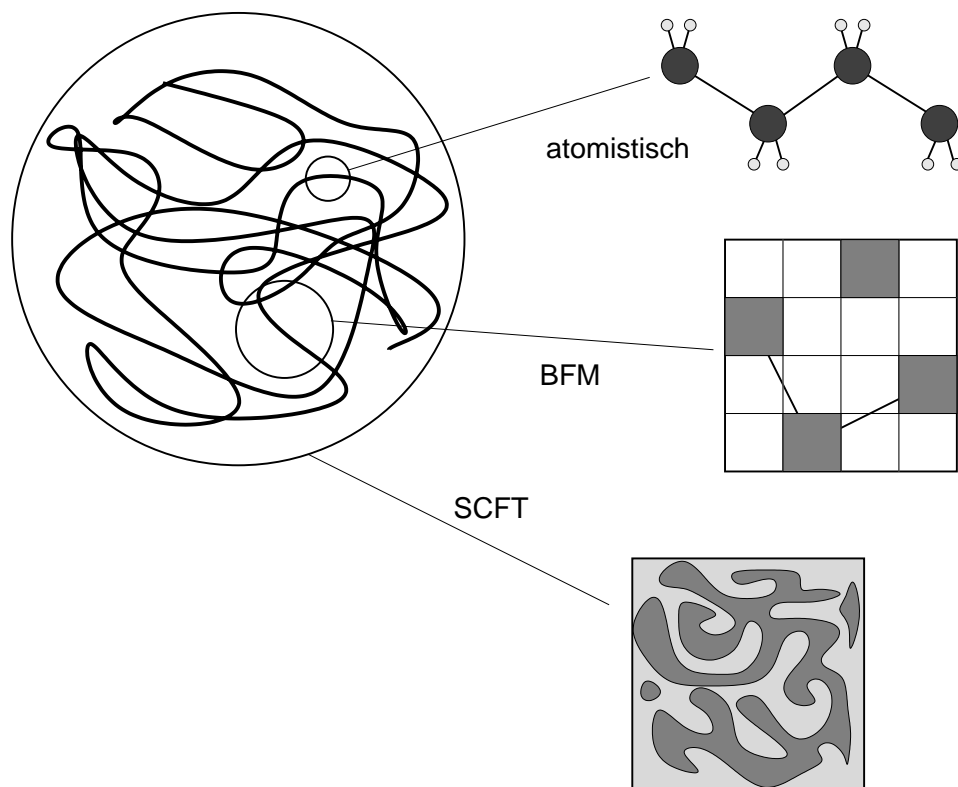


Abbildung 1: Schematische Darstellung der charakteristischen Längenskalen bei verschiedenen Stufen des Coarse-Graining. Für das BFM werden 3–5 chemische Einheiten zu einem Segment zusammengefasst. In der SCFT ist die kleinste Längenskala der End-zu-End-Abstand eines Polymeren.

tigt. Diese Methode wird mit *External Potential Dynamics* (EPD) bezeichnet. Für beide Methoden wird ausführlich dargestellt, wie sie für diese Arbeit mit Hilfe von Fourier-Reihen numerisch implementiert werden. Am Ende des Kapitels wird beschrieben, wie zufällige Fluktuationen in den Methoden berücksichtigt werden können. Da die EPD-Methode das System nur mittels dem effektiven äußeren Feld beschreibt, benötigt man eine Interpretation der Feldfluktuationen. Es wird eine eindeutige Beziehung zwischen Feld- und Dichtefluktuationen hergestellt, die die Berechnung der Dichtefluktuationen aus den Feldfluktuationen erlaubt.

Nach Vorstellung aller nötigen Theorien und Methoden wird im dritten Kapitel spinodale Entmischung im Volumen untersucht. Nach einer Vorstellung genereller Aspekte spinodaler Entmischung und einer kurzen Einführung in das BFM wird ausführlich erläutert, warum und wie ein quantitativer Vergleich zwischen Simulationen und der DSCFT bzw. EPD möglich sein kann. Dies wird im nächsten Abschnitt auch direkt verwendet, um den globalen Strukturfaktor und die Relaxationsrate, die man aus den Simulationen erhält, mit den Ergebnissen der SCFT zu vergleichen. Dabei wird vor allem analysiert, welches Modell für die Dynamik im Vergleich mit den Simulationen zutreffender ist. Um auch den Einfluss von Fluktuationen auf spinodale Entmi-

---

schung zu analysieren, wird die Relaxationsrate der Simulation mit der Rate der EPD-Methode mit Fluktuationen verglichen.

Im nächsten Kapitel sind dünne Polymerfilme von Interesse. Nach einer Einführung in die Phänomene in dünnen Polymerfilmen und der Vorstellung, wie die SCFT für diese neuen Geometrien angepasst werden muss, werden zuerst Polymerfilme, deren Wände beide die gleiche Polymersorte bevorzugen, untersucht. Die Einführung von Wänden ermöglicht es, den Unterschied zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik direkt anhand der Bildung von Anreicherungsschichten an den Wänden zu erkennen. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit Filmen, die von antisymmetrischen Wänden, d.h. jede Wand bevorzugt eine andere Polymersorte, umgeben sind. Solche Systeme bieten eine Vielzahl interessanter Fragestellungen. Durch die Wandwechselwirkungen gibt es einen großen Temperaturbereich, in dem man im Gleichgewicht eine Grenzfläche parallel zu den Wänden in der Mitte des Films antrifft. Diese Grenzfläche wird aber nicht einfach einer geraden Linie parallel zu den Wänden folgen, sondern gewellt sein, und sogenannten *Kapillarwellen* [78–80] unterliegen. Ihre Bedeutung ist sowohl in Simulationen [75, 81] als auch Experimenten [82–84] vielfach untersucht worden. Es wird gezeigt, dass es im Rahmen der SCFT möglich ist, gezielt Systeme zu erzeugen, die mit wohldefinierten Kapillarwellen angeregt sind. Dies wird in dieser Arbeit ausgenutzt, um den Einfluss der geometrischen Einschränkung und der Wandwechselwirkung auf die Grenzflächenspannung in einem dünnen Film zu untersuchen. Des Weiteren wird in diesem Kapitel der Frage nachgegangen, wie der Phasenübergang von einer anfänglich homogenen Mischung zur lokalisierten Phase, bei der sich die Grenzflächen senkrecht zu den Wänden ausbilden, abspielt, wobei wieder EPD- und Simulationsergebnisse verglichen werden. Im letzten Abschnitt wird schließlich der Einfluss der Einzelkettendynamik auf die Dynamik von Kapillarwellenmoden analysiert.



# Kapitel 1

## Theoretische Grundlagen

### 1.1 Die ideale Polymerkette

Die ideale Polymerkette spielt in der Polymerphysik eine ähnliche Rolle wie das ideale Gas in traditioneller statistischer Physik. In diesem Modell wird das Polymer als Kette immaterieller Verbindungen angesehen, die zwei benachbarte Monomere verknüpfen, aber weder mit einem eventuellen Lösungsmittel noch mit anderen Verbindungen der gleichen oder einer anderen Kette wechselwirken. So wie man bei der Modellierung eines idealen Gases verschiedene Ansätze verwendet, wie zum Beispiel mit einatomigen oder zweiatomigen Molekülen, gibt es auch vielfältige Möglichkeiten ideale Polymerketten zu modellieren, die sich jeweils in der Struktur und der Art der Bindung zwischen zwei benachbarten Monomeren unterscheiden. All diese Modelle basieren jedoch auf der *idealen* Eigenschaft, dass Volumenwechselwirkungen vernachlässigt werden. Diese Modelle einer idealen Polymerkette sind zwar nur in wenigen physikalischen Systemen, wie zum Beispiel in Polymerschmelzen, gültig, geben jedoch einen Einblick in die entropischen Eigenschaften von Makromolekülen.

Im Folgenden werden einige grundsätzliche Eigenschaften idealer Polymere vorgestellt. Eine detaillierte Einführung zu idealen Ketten findet man in den Referenzen [6, 85].

### 1.2 Die frei verbundene Kette

Die frei verbundene Kette besteht aus  $N$  Kettensegmenten der Länge  $a$ , deren Orientierungsvektoren  $\mathbf{u}_i$  ( $a = |\mathbf{u}_i|$ ) jeweils unabhängig voneinander in eine zufällige Richtung weisen können. Eine Größe, um die Konformation der Kette zu charakterisieren, ist der *End-zu-End-Vektor*  $\mathbf{R}$ , der gemäß Abbildung 1.1 folgendermaßen definiert wird:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i \quad (1.1)$$

Um die mittlere Ausdehnung der Kette zu bestimmen, ist der Mittelwert der Länge des End-zu-End-Vektors ungeeignet, da durch die zufällige Orientierung der Segmente offensichtlich

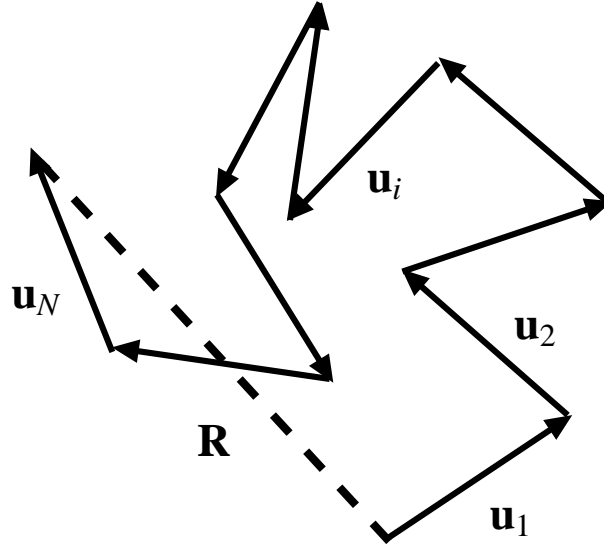


Abbildung 1.1: Veranschaulichung der Definition des End-zu-End-Vektors

$\langle \mathbf{R} \rangle = 0$  gilt. Daher berechnet man das mittlere Quadrat des End-zu-End-Vektors.

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{u}_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle \quad (1.2)$$

Da alle möglichen Winkel  $\theta_{i,j}$  zwischen zwei benachbarten Verbindungen  $i$  und  $j$  mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten, gilt  $\langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle = a^2 \langle \cos \theta_{i,j} \rangle = 0$ , so dass man

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = R_e^2 = Na^2 \quad (1.3)$$

erhält. Der *End-zu-End-Abstand*  $R_e$  eines Polymers ist also gegeben durch  $R_e = aN^{1/2}$ . Da die Anzahl Monomere  $N$  in einem Polymer sehr groß ist, zeigt sich also, dass die Ausdehnung des Polymers, die durch  $R_e$  gegeben ist, wesentlich kleiner ist als die Konturlänge der Kette, die durch  $L = Na$  bestimmt wird. Polymere bilden also im Normalfall Knäuel; Konformationen mit ausgestreckten Ketten kommen so gut wie nicht vor.

### 1.2.1 Flexibilität von Polymerketten

Flexibilität ist eine Eigenschaft, die alle Polymere aufweisen, die jedoch nur in sehr seltenen Fällen in Form einer frei verbundenen Kette auftritt. Meist sind die Richtungen zweier benachbarter Bindungen nicht unkorreliert, d.h.  $\langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle \sim \langle \cos \theta_{i,j} \rangle \neq 0$ . Führt man die Größe  $c(s) = \langle \cos \theta(s) \rangle$  ein, die die Korrelation der Winkel zwischen zwei Segmenten der Kette, die sich im Abstand  $s$  voneinander befinden, beschreibt, kann man zeigen [6], dass sie ein exponentielles Verhalten aufweisen muss:

$$c(s) = \langle \cos \theta(s) \rangle = \exp(-s/\tilde{l}) \quad (1.4)$$

Die Länge  $\tilde{l}$  ist die für ein Polymer charakteristische *Persistenzlänge*. Näherungsweise kann die Persistenzlänge als die maximale Länge eines Kettenabschnitts angesehen werden, der steif bleibt. Wählt man nämlich  $s \ll \tilde{l}$ , gilt  $c(s) \approx 1$ , was gleichbedeutend ist mit einem starren Kettenstück, das keine Flexibilität aufweist. Wählt man jedoch  $s \gg \tilde{l}$ , ist  $c(s) \approx 0$ . Dies bedeutet, dass die Orientierungen der Kettensegmente voneinander unabhängig sind, also flexibel zueinander sind. Jedes genügend lange Makromolekül kann als eine frei verbundene Kette angesehen werden, wobei die Länge der steifen Kettenabschnitte, die unabhängig zueinander orientiert sind, gerade von der Größenordnung der Persistenzlänge  $\tilde{l}$  ist.

Experimentell ist es schwierig, die Persistenzlänge genau zu messen; die Ausdehnung  $R_e$  und die Länge  $L$  einer Polymerkette sind jedoch experimentell einfacher zugänglich. Daher charakterisiert man eine Polymerkette auch durch die sogenannte *Kuhn'sche Segmentlänge*  $b$  [86], die durch folgenden Ausdruck definiert wird:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Lb \quad (1.5)$$

Die Kette lässt sich somit als eine frei verbundene Kette mit  $N = L/b$  effektiven Segmenten der Länge  $b$  beschreiben.

## 1.2.2 Die Gauß'sche Verteilung für ideale Polymere

Außer der mittleren Ausdehnung  $R_e$  der Kette, ist es auch von Interesse, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $P_N(\mathbf{r})$  eine Kette aus  $N$  frei verbundenen Segmenten der Länge  $b$  eine Ausdehnung  $\mathbf{R}$  hat. Gemäß dem zentralen Grenzwertsatz der Wahrscheinlichkeitstheorie muss diese Verteilung für ausreichend große  $N$  einer Gauß-Verteilung entsprechen:

$$P_N(\mathbf{R}) = \left( \frac{3}{2\pi R_e^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{3\mathbf{R}^2}{2R_e^2} \right] \quad (1.6)$$

Hierbei gilt für den End-zu-End-Abstand gemäß Gleichung (1.3)  $R_e = b\sqrt{N}$ . *Diese Gauß-Verteilung ist die wichtigste Eigenschaft idealer Ketten.*

## 1.3 Die Gauß'sche Kette

Betrachtet man eine sehr lange Kette, deren End-zu-End-Abstand der Gauß'schen Verteilung gehorcht, und wählt, wie in Abbildung 1.2, verschiedene Punkte  $\mathbf{r}_i$  auf der Kette, so ist der Abstand zwischen diesen Punkten natürlich auch Gauß-verteilt, wenn die Länge der Kettenabschnitte die Kuhn'sche Länge bei weitem übertrifft. Wenn  $a$  dem mittleren Abstand zwischen den Punkten  $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{r}_j$  entspricht,  $a^2 = |i - j|b^2$ , so gilt für die Verteilung  $p(\mathbf{r})$  des Abstands  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ :

$$p(\mathbf{r}) = \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{3\mathbf{r}^2}{2a^2} \right] \quad (1.7)$$

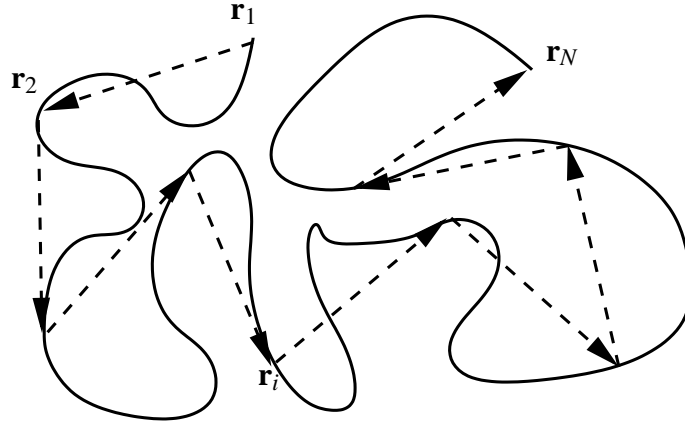


Abbildung 1.2: Sind die gewählten Punkte auf einer Polymerkette weit genug auseinander, so gehorchen auch die Kettenabschnitte einer Gauß'schen Verteilung

Damit lässt sich die Verteilungsfunktion für die Konformationen der Punkte  $\{\mathbf{r}_i\}$  einer idealen Kette folgendermaßen ausdrücken, da die Orientierungen der Abstandsvektoren zwischen den Punkten unabhängig voneinander sind:

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}_i\}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left[-\sum_{i=1}^N \frac{3(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})^2}{2b^2}\right] \quad (1.8)$$

Eine Kette, deren Konformation durch diese Verteilung beschrieben werden kann, ist eine sogenannte *Gauß'sche Kette*. Offensichtlich kann die lokale Struktur eines Polymers damit nicht beschrieben werden, aber für Eigenschaften, die durch größere Längenskalen bestimmt werden, ist diese mathematisch relativ einfache Beschreibung völlig ausreichend.

Gleichung (1.8) zeigt auch, warum eine Gauß'sche Kette oft als Perlenkette mit  $N + 1$  Perlen, siehe Abbildung 1.3, die jeweils durch eine Feder mit dem Potential

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = k_B T \frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1})^2 \quad (1.9)$$

verbunden sind, interpretiert wird. Im Gleichgewicht gleicht nämlich die Boltzmann-Verteilung einer solchen Perlenkette der Verteilung von Gleichung (1.8). Dabei entsprechen die ausgewählten Punkte gerade den Perlen und die Kettenabschnitte dazwischen den Federn.

Häufig geht man über zu einer kontinuierlichen Beschreibung der Kette, wobei  $t$  der Parameter für die Kontur der Kette ist ( $0 \leq t \leq 1$ ) und  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  durch den Vektor  $\partial\mathbf{r}/\partial t$  ersetzt wird, der proportional zum Tangentenvektor ist. Die Gauß'sche Verteilung der Kettenkonformationen aus Gleichung (1.8) lautet in kontinuierlicher Schreibweise:

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}(t)\}) \sim \exp\left[-\frac{3}{2R_e^2} \int_0^1 dt \left(\frac{\partial\mathbf{r}}{\partial t}\right)^2\right] \quad (1.10)$$

Eine solche Verteilung nennt man auch *Wiener Maß*.



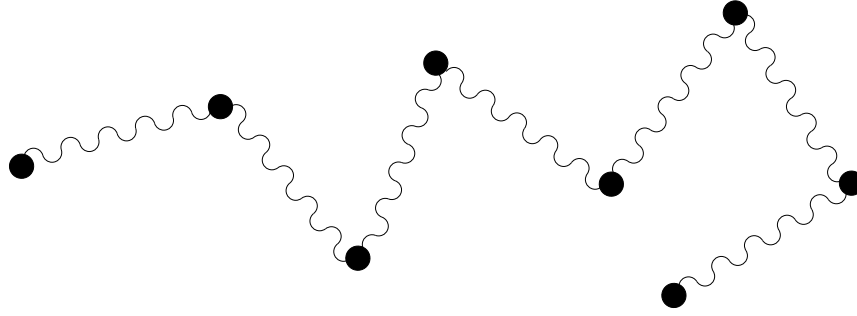


Abbildung 1.3: mögliche Darstellung einer Gauß'schen Kette: ausgesuchte Punkte werden durch Perlen, die Kettenabschnitte dazwischen als Federn dargestellt.

### 1.3.1 Eigenschaften einer Gauß'schen Kette

Mit Hilfe der Gauß-Verteilung (1.8) ist es nun möglich alle Momente des End-zu-End-Abstandsvektors  $\mathbf{R}$  zu berechnen. Es ergibt sich:

$$\langle (\mathbf{R}^2)^n \rangle = \int d^3\mathbf{R} P_N(\mathbf{R}) (\mathbf{R}^2)^n = R_e^n [1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n + 1) / 3^n] \quad (1.11)$$

Eine für Polymere sehr wichtige Größe ist der *Gyrationsradius*  $R_g$ , weil er durch elastische Lichtstreuung direkt gemessen werden kann. Er ist definiert durch:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_s)^2 \rangle = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_{i,j=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \right\rangle, \quad (1.12)$$

und gibt den mittleren quadratischen Abstand der Segmente der Kette vom Schwerpunkt  $\mathbf{r}_s = 1/N \sum_{i=0}^N \mathbf{r}_i$  an. Für große  $N$  ergibt sich näherungsweise:

$$R_g^2 = \frac{1}{6} R_e^2 \quad (1.13)$$

Eine weitere interessante Größe ist die relative Fluktuation des Quadrats des End-zu-End-Abstands:

$$\frac{\langle (\mathbf{R}^2 - \langle \mathbf{R}^2 \rangle)^2 \rangle}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle^2} = \frac{\langle \mathbf{R}^4 \rangle - \langle \mathbf{R}^2 \rangle^2}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle^2} = \frac{2}{3} \quad (1.14)$$

Die Fluktuationen sind also in der Größenordnung der Ausdehnung der Kette selbst. Eine Gauß'sche Kette ist somit ein stark fluktuierendes System. Dies wird auch deutlich, wenn man die mittlere Monomerdichte einer Kette betrachtet. Die mittlere Ausdehnung einer Kette ist, wie bereits erwähnt,  $R_e = b\sqrt{N}$ . Somit ist das mittlere Volumen, das eine Kette einnimmt  $\sim N^{3/2}$ . Bedenkt man, dass sich  $N$  Segmente in diesem Volumen aufhalten, ergibt sich eine Segmentdichte  $n$  von

$$n \sim \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (1.15)$$

die für sehr lange Ketten sehr klein wird. Das heißt, der überwiegende Teil des Volumens, das ein Polymer einnimmt, ist eigentlich ‚leer‘ bzw. wird von einem Lösungsmittel oder anderen Ketten eingenommen.

### Die Paarkorrelationsfunktion

Die mikroskopische Dichte  $\hat{\phi}$  der Segmente, d.h. der Perlen, einer Polymerkette ist durch die mikroskopische Konformation  $\{\mathbf{r}_i\}$  der Kette gegeben:

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = N \int_0^1 d\tau \delta(\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}) \quad (1.16)$$

Die Dichte–Dichte–Korrelationsfunktion, oder auch Paarkorrelationsfunktion, ist definiert durch:

$$P(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \langle \hat{\phi}(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}') \rangle \quad (1.17)$$

Bei Streuexperimenten ist die Intensität der gestreuten Strahlung proportional zum sogenannten statischen Strukturfaktor, der durch

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{n,m=1}^N \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)] \right\rangle \quad (1.18)$$

definiert wird. Die Punkte  $\mathbf{r}_n$  sind die Streuzentren, die im Gauß'schen Kettenmodell als die Punkte, die die Perlen auf der Kette repräsentieren, identifiziert werden können, so dass sich der Einzelkettenstrukturfaktor gerade als die Fourier–transformierte der Paarkorrelationsfunktion erweist:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \int_V d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \langle \hat{\phi}(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}') \rangle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})] \quad (1.19)$$

Dieser Ausdruck kann explizit berechnet werden und ergibt sich zu (Für eine genaue Herleitung siehe zum Beispiel [7]):

$$S(\mathbf{q}) = N g_D(x) = N \frac{2(x + e^{-x} - 1)}{x^2} \quad (1.20)$$

mit  $x = R_g^2 \mathbf{q}^2$ . Offensichtlich geht der Gyrationradius als einzige Längenskala in diese Gleichung ein. Die Funktion  $g_D(x)$  ist die sogenannte *Debye–Funktion*.

### 1.3.2 Gauß'sche Ketten in einem äußeren Feld

Zur Beschreibung von Polymerketten bietet es sich an, die Funktion  $q(\mathbf{r}, t)$  einzuführen, die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass man das Ende eines Kettenabschnitts der Länge  $t$  ( $0 \leq t \leq 1$ ) am Ort  $\mathbf{r}$  antrifft:

$$q(\mathbf{r}, t) = \int \mathcal{D}[\mathbf{r}(t)] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)) \exp \left[ -\frac{3}{2R_e^2} \int_0^t d\tau \left( \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \tau} \right)^2 \right] \quad (1.21)$$

Hierbei wird über alle möglichen Kettenkonformationen  $\{\mathbf{r}(t)\}$  integriert.  $q(\mathbf{r}, t)$  erfüllt, wie aus der Definition von  $q(\mathbf{r}, t)$  ersichtlich, die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{R_e}{6} \Delta q(\mathbf{r}, t) \quad (1.22)$$

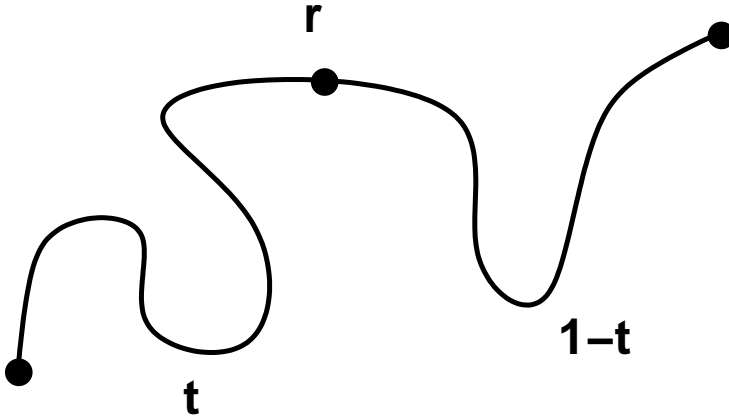


Abbildung 1.4: Darstellung der erforderlichen Unterteilung einer Kette, um die Dichte aus der Endsegmentverteilung  $q(\mathbf{r}, t)$  zu berechnen.

mit der Randbedingung  $q(\mathbf{r}, t=0) = 1$ . Diese Gleichung ist formell analog zur Schrödinger-Gleichung oder zu einer Diffusionsgleichung für eine Mischung. Kennt man durch Lösen dieser Gleichung die Funktion  $q(\mathbf{r}, t)$ , ist es möglich die mittlere Monomerdichte  $\phi(\mathbf{r})$  am Ort  $\mathbf{r}$  direkt zu berechnen, ohne das Pfadintegral über alle möglichen Kettenkonformationen ausführen zu müssen. Folgende Beziehung ist nämlich gültig:

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_0^1 dt q(\mathbf{r}, t)q(\mathbf{r}, 1-t) \quad (1.23)$$

Anhand von Abbildung 1.4 lässt sich dies auch verdeutlichen: Stellt man sich eine Kette in zwei Abschnitte der Länge  $t$  und  $(1-t)$  unterteilt vor, so gibt das Produkt  $q(\mathbf{r}, t)q(\mathbf{r}, 1-t)$  gerade die Wahrscheinlichkeit an, dass die Enden der beiden Abschnitte im Punkt  $\mathbf{r}$  zusammenkommen und eine Kette der Länge  $N$  bilden. Dies gibt also die Wahrscheinlichkeit an, das  $t$ -te bzw.  $(1-t)$ -te Segment der Kette am Ort  $\mathbf{r}$  anzutreffen. Da die Kette an beliebiger Stelle zerschnitten werden kann, liefert die Integration über  $t$  gerade die Wahrscheinlichkeit, überhaupt ein Kettensegment am Ort  $\mathbf{r}$  anzutreffen.

Betrachtet man nun eine Gauß'sche Kette in einem äußeren Feld  $U(\mathbf{r})$ , wird die Verteilungsfunktion für die Kettenkonformationen modifiziert zu:

$$\mathcal{P}(\{\mathbf{r}(t)\}) \sim \exp \left[ -\frac{3}{2R_e^2} \int_0^1 dt \left( \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} \right)^2 - \frac{N}{k_B T} \int_0^1 dt U(\mathbf{r}(t)) \right] \quad (1.24)$$

Die zuvor eingeführte Funktion  $q(\mathbf{r}, t)$  ändert sich dadurch zu

$$q(\mathbf{r}, t) = \int \mathcal{D}[\mathbf{r}(t)] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)) \exp \left[ -\frac{3}{2R_e^2} \int_0^t d\tau \left( \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \tau} \right)^2 - \int_0^t d\tau W(\mathbf{r}(\tau)) \right] \quad (1.25)$$

mit der Definition  $W := NU/k_B T$ .  $q(\mathbf{r}, t)$  erfüllt nun eine neue Diffusionsgleichung [28]:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{R_e^2}{6} \Delta q(\mathbf{r}, t) - W(\mathbf{r}(t))q(\mathbf{r}, t) \quad (1.26)$$

mit der gleichen Randbedingung  $q(\mathbf{r}, t=0) = 1$  wie oben, da eine Kette ohne Länge das äußere Feld nicht spürt. Nach Lösung dieser Gleichung erhält man wieder gemäß Gleichung (1.23) die mittlere Dichte am Ort  $\mathbf{r}$ .

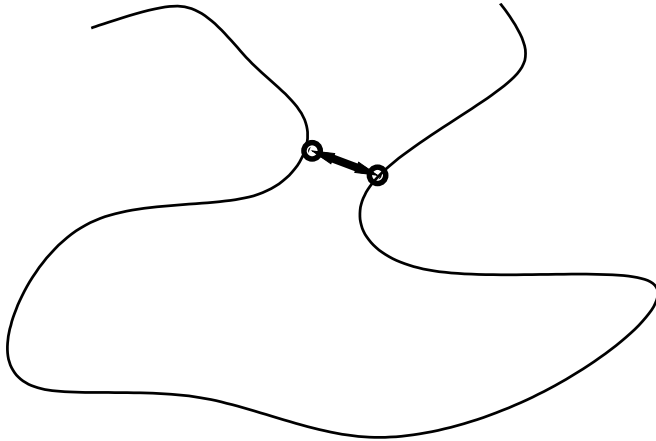


Abbildung 1.5: Die angezeigte Wechselwirkung zwischen verschiedenen, nicht benachbarten Ketten-elementen wird bei idealen Ketten vernachlässigt.

## 1.4 Reale Polymerketten

Eines der Probleme der bisherigen ‚idealen‘ Beschreibung von Polymeren besteht darin, dass angenommen wird, dass die chemischen Einheiten nur auf einer sehr kurzen Distanz entlang der Kette wechselwirken. Wie in Abbildung 1.5 dargestellt, können sich Kettenelemente, die entlang der Kette weit voneinander entfernt sind, durch die Flexibilität der Kette sehr nahe kommen. Diese Segmente werden in realen Ketten miteinander wechselwirken. Daher ist die Vorstellung, dass sich die einzelnen Kuhn-Segmente völlig unabhängig voneinander anordnen können, wie bei einem Zufallspfad, *random walk*, eigentlich nicht gerechtfertigt, da ein Segment ein gewisses Volumen einnimmt, welches von einem anderen Segment nicht besetzt werden kann. Reale Ketten müssen vielmehr durch einen Zufallspfad, der sich nicht überkreuzen darf, durch einen *self-avoiding random walk*, beschrieben werden. Daraus folgt, dass eine reale Kette im Gegensatz zur idealen Beschreibung anschwillt. Dieser Effekt wird auch *Excluded-Volume-Effekt* [5, 87] genannt. Die weitreichenden Wechselwirkungen verändern das statische Verhalten auf sehr drastische Weise, wie zum Beispiel am mittleren End-zu-End-Abstand sichtbar wird. Im idealen Fall galt  $R_e \sim N^{1/2}$ , der Excluded-Volume-Effekt führt jedoch zu  $R_e \sim N^{\nu}$  mit  $\nu \approx 3/5$  und spielt folglich eine umso größere Rolle, je länger die Ketten sind. Außerdem bewirkt er, dass analytische Rechnungen überaus kompliziert werden, so dass exakte Rechnungen nur schwerlich durchgeführt werden können.

Weiter ist die bisherige Beschreibung nur für eine einzelne Kette eingeführt worden, was meist in der Realität nicht der Fall ist. Eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ketten oder zwischen einer Kette und einem Lösungsmittel wurde nicht berücksichtigt.

### 1.4.1 Polymerschmelzen

Polymerschmelzen und stark konzentrierte Polymerlösungen nehmen in ihrer Beschreibung eine Sonderstellung ein. Entgegen der möglichen Erwartung, dass das dichte Zusammenpacken der Ketten und die daraus resultierenden Wechselwirkungen zwischen den Monomeren die Beschreibung des Systems wesentlich schwieriger machen, stellt sich heraus, dass sich die Ketten

wie ideale Gauß'sche Ketten verhalten. Dies kann man sich folgendermaßen plausibel machen [7]: Man betrachte eine Polymerschmelze gleicher Ketten und wähle eine der Ketten aus. Diese Kette kann man sich vorstellen als in einem äußeren Potential  $U$  befindlich, das proportional zur lokalen Monomerdichte ist. Die lokale Monomerdichte wiederum setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, nämlich der Konzentration der Monomere der betrachteten Kette und der Konzentration der Monomere der anderen Ketten. Die Monomerkonzentration des ausgewählten Polymers und damit auch das Potential  $U_d$  hat in der Umgebung der Kette ein Maximum, was zu einer von der Kette weggerichteten Kraft  $\mathbf{F}_d = -\nabla U_d$  führt. Diese Kraft ist es, die für das Anschwellen einer realen Kette verantwortlich ist. Die Monomerkonzentration der anderen Ketten hat jedoch in der näheren Umgebung der ausgewählten Kette ein Minimum, was zu einer Kraft  $\mathbf{F}_o = -\nabla U_o$  führt, die zur ausgewählten Kette hin zeigt. Bedenkt man, dass die Gesamtdichte und damit verknüpft das Gesamtpotential  $U = U_g + U_o$  in einer Schmelze konstant ist, muss  $\mathbf{F}_d + \mathbf{F}_o = -\nabla U = 0$  gelten, was zur Folge hat, dass auf ein Monomer einer Kette keine effektive Kraft wirkt, und sich die Ketten ideal Gauß'sch verhalten.

## 1.5 Dynamische Eigenschaften von Polymeren

### 1.5.1 Rouse Dynamik

In den vorangegangenen Abschnitten wurden statische Eigenschaften von Polymeren im Rahmen des Gauß'schen Kettenmodells vorgestellt. Nun soll dieses Modell verwendet werden, um Kenntnisse über dynamische Eigenschaften von Polymeren zu gewinnen.

Man gehe von einer idealen Gauß'schen Kette in einer Lösung aus, die durch keine topologischen Nebenbedingungen in ihrer Bewegung eingeschränkt wird. Nun nimmt man an, dass diese Polymerkette beim Vorbeistreichen an den Lösungsmittelteilchen eine Reibung erfährt, die Lösungsmittelteilchen sich selbst aber nicht mitbewegen, was bedeutet, dass hydrodynamische Effekte vernachlässigt werden. Ein Modell, das die Dynamik einer solchen idealisierten Kette beschreibt, wird Rouse-Modell [88] genannt. Man versucht nun, eine Bewegungsgleichung für die Perlen der Gauß'schen Kette aufzustellen:

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{f}_i^{ch} + \mathbf{f}_i^{fr} + \mathbf{f}_i^r = 0 \quad (1.27)$$

Ein Kettensegment der Masse  $m$  ist am Ort  $\mathbf{r}$  drei Kräften ausgesetzt: Dies ist zum einen die Kraft  $\mathbf{f}_i^{ch}$ , die die zwei benachbarten Segmente auf das ausgewählte Segment ausüben. Wie zuvor in Abschnitt 1.3 erklärt, kann man sich die Elemente der Kette als mit Federn verbunden vorstellen, so dass gilt:

$$\mathbf{f}_i^{ch} = k_B T \frac{3}{2b^2} (\mathbf{r}_{i+1} - 2\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{i-1}) \quad (1.28)$$

Zum anderen wirkt die Reibungskraft  $\mathbf{f}_i^{fr}$  auf das Segment und wird gewöhnlich proportional zur Geschwindigkeit angenommen:

$$\mathbf{f}_i^{fr} = -\xi \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \quad (1.29)$$

$\xi$  ist der Reibungskoeffizient. Außerdem wirkt noch eine zufällige Kraft  $\mathbf{f}_i^r$  auf das Segment, das zu Brown'scher Bewegung führt. Diese Kraft verschwindet im zeitlichen Mittel  $\langle \mathbf{f}_i^r(t) \rangle = 0$ . Im Rahmen der Theorie für Brown'sche Bewegung nimmt man an [89], dass diese Kraft Gaußförmig<sup>1</sup> und deltakorreliert ist. Es gilt:

$$\langle \mathbf{f}_{i,\alpha}^r(t) \mathbf{f}_{j,\beta}^r(t') \rangle = 2\xi \delta_{ij} \delta_{\alpha,\beta} \delta(t - t') \quad (1.30)$$

$\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen die Komponenten der kartesischen Koordinaten,  $i$  und  $j$  verschiedene Kettensegmente. Da die Kettenelemente in einer Lösung aufgrund der starken Reibung eine überdämpfte Bewegung ausführen, kann  $\partial^2 \mathbf{r}_i / \partial t^2$  vernachlässigt werden, so dass die Summe der drei beschriebenen Kräfte gerade verschwindet. Übrig bleibt folgende Bewegungsgleichung für ein Kettensegment:

$$\xi \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} = \frac{3k_B T}{b^2} (\mathbf{r}_{i+1} - 2\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{i-1}) + \mathbf{f}_i^r \quad (1.31)$$

Eine Bewegungsgleichung dieser Form, die zufällige Kräfte enthält, nennt man eine Langevin-Gleichung. Es lassen sich viele Schlussfolgerungen aus dieser Grundgleichung für die Rouse'sche Dynamik ableiten. Hier sei nur kurz auf die diffusive Bewegung einer Kette hingewiesen. Der Schwerpunkt einer Polymerkette ist durch  $\mathbf{r}_s = 1/N \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$  gegeben. Die mittlere quadratische Bewegung des Schwerpunkts nach der Zeit  $t$  ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{r}_s(t) - \mathbf{r}_s(0))^2 \rangle &= \frac{1}{N^2 \xi^2} \left\langle \left( \int_0^t dt' \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i^r(t') \right)^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{N^2 \xi^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{f}_i^r(t') \mathbf{f}_i^r(t'') \rangle \\ &= \frac{6k_B T}{N \xi} t \end{aligned} \quad (1.32)$$

Damit ergibt sich für die Einzelkettendiffusionskonstante  $D$ :

$$D = \frac{k_B T}{N \xi} \quad (1.33)$$

Gemäß der Einstein-Beziehung ergibt sich also, dass der Reibungsfaktor der ganzen Kette gerade durch  $N\xi$  gegeben ist und die Einzelkettendiffusionskonstante um den Faktor  $1/N$  gegenüber der Diffusionskonstante eines Kettensegments reduziert ist.

## 1.5.2 Reptationsdynamik

Auch wenn in der vorliegenden Arbeit *Reptation* nicht behandelt wird, soll der Vollständigkeit halber kurz darauf eingegangen werden. Im zuvor behandelten Rouse-Modell wurden topologische Einschränkungen der Bewegung des Polymers nicht berücksichtigt, da die relative Bewegung mehrerer Ketten zueinander nicht betrachtet wurde. Liegt jedoch ein System mit vielen

---

<sup>1</sup>Es hat sich gezeigt [90], dass nur der Mittelwert und die Varianz der Kraft entscheidend sind; die Gauß'sche Form muss nicht erfüllt sein.

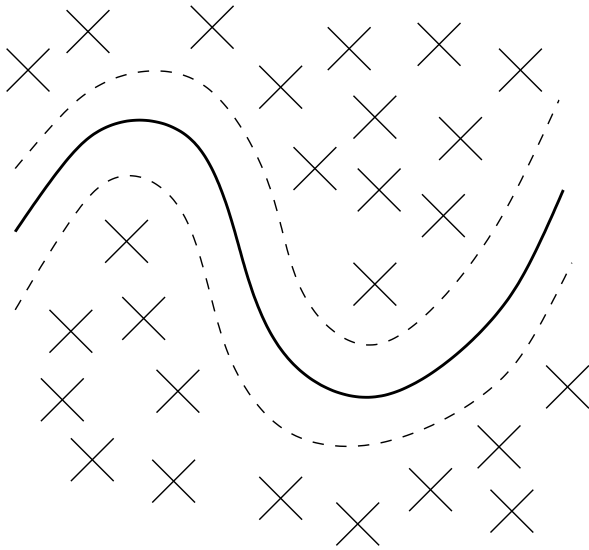


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung des Reptationsmodells: Eine Polymerkette kann sich nur entlang einer von den anderen Polymeren gebildeten ‚Röhre‘ fortbewegen.

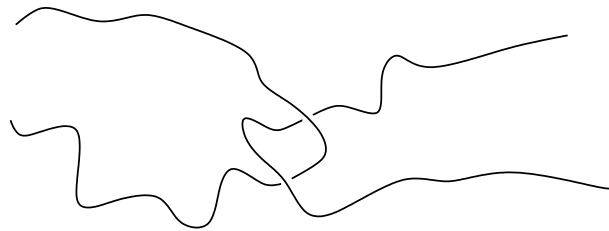


Abbildung 1.7: Ein Entanglement

stark ineinander verwundenen –*entangled*– Polymerketten vor, ist offensichtlich, dass die Dynamik der Ketten stark durch diese topologischen Nebenbedingungen beeinflusst werden muss. Im *Reptationsmodell* [16, 91] stellt man sich vor, wie in Abbildung 1.6 schematisch dargestellt, dass sich eine einzelne Kette in einer ‚eingefrorenen‘ Umgebung bestehend aus den benachbarten Ketten befindet. Da sich die Ketten nicht überkreuzen können, ist diese einzelne Kette in einer Art Schlauch gefangen und kann sich nur entlang dieses Schlauchs bewegen. Diese Bewegung entlang eines Schlauchs wird Reptation genannt. Die Bewegung der Polymere wird vor allem durch sogenannte *Entanglements*, siehe Abbildung 1.7, beeinflusst, die maßgeblich an der Bildung der effektiven Schläuche beteiligt sind. Man führt eine weitere Größe, die sogenannte *Entanglement-Länge*  $N_e$  ein, die den mittleren Abstand zwischen zwei Entanglements entlang einer Kette angibt. Die Berechnung dieser Größe erweist sich als sehr schwierig. Sie muss vielmehr als phänomenologische Größe verstanden werden. Typische Werte von  $N_e$  liegen im Bereich zwischen 50 und 500.

Nähere Erläuterungen zum Reptationsmodell können zum Beispiel in den Referenzen [6] und [85] nachgelesen werden.

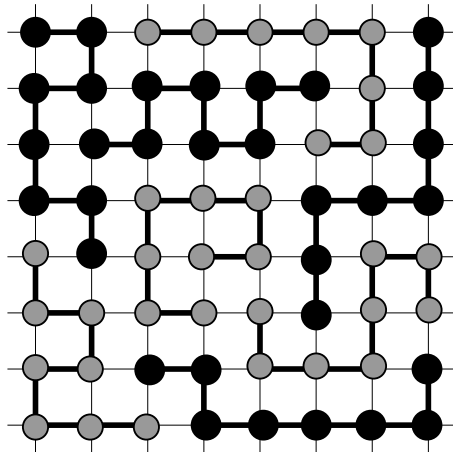


Abbildung 1.8: Veranschaulichung des von Flory und Huggins verwendeten Gittermodells zur Untersuchung binärer Polymermischungen

## 1.6 Polymermischungen

### 1.6.1 Flory–Huggins–Theorie

Das vor 60 Jahren von Flory und Huggins [10, 11] aufgestellte Gittermodell zur Beschreibung einer binären Polymermischung bestehend aus A- und B-Polymeren erfasst trotz seiner Einfachheit alle wesentlichen Aspekte. In diesem Modell werden Polymerketten als self-avoiding random walks auf einem kubischen Gitter dargestellt, siehe Abbildung 1.8. Dabei kann ein Gitterplatz von einem A- oder einem B-Monomer eingenommen werden. Die freie Energie dieses Systems ergibt sich aus der Entropie, die durch alle möglichen Kettenkonformationen gegeben ist, und der Wechselwirkung zwischen den Monomeren, wobei nur Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. Dieses Modell führt zu einem Mean-Field-Ausdruck für die freie Energie pro Monomer:

$$\frac{f_{FH}}{k_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (1.34)$$

$\phi_A$  ist die Teilchenkonzentration  $n_A N_A / (n_A N_A + n_B N_B)$  der Monomere im System, wobei  $N_{A,B}$  dem Polymerisierungsgrad der Ketten und  $n = n_A + n_B$  der Anzahl Polymere im System entspricht. Offensichtlich ist die von Flory und Huggins beschriebene Mischung inkompressibel:  $\phi_A + \phi_B = 1$ . Die ersten zwei Terme von Gleichung (1.34) drücken die Mischungsentropie aus. Sie gleichen der Mischungsentropie zweier idealer Gase, sind jedoch durch die große Ausdehnung der Ketten um den Faktor  $1/N_{A,B}$  reduziert. Der letzte Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen den zwei Polymersorten mittels dem Flory–Huggins–Parameter  $\chi$ . Dieser steht durch folgende Beziehung im Zusammenhang mit den Nächste-Nachbar-Wechselwirkungsparametern  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$  und  $\epsilon_{AB}$  des Gittermodells:

$$\chi = \frac{1}{k_B T} z \left( \epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right) \quad (1.35)$$

$z$  ist in dem ursprünglichen Modell von Flory und Huggins gerade die Koordinationszahl des Gitters. In den meisten Fällen ist der Flory–Huggins–Parameter positiv. Dies bedeutet, dass sich



zwei verschiedene Polymersorten meist abstoßen. Da die Mischungsentropie durch die Ausdehnung der Ketten sehr klein ist, reichen schon sehr kleine  $\chi$  aus, um eine Phasenseparation auszulösen, weshalb viele tatsächliche Polymermischungen bei experimentell zugänglichen Temperaturen inkompatibel sind. Experimentell findet man diese Temperaturabhängigkeit von  $\chi$ :

$$\chi = P + \frac{Q}{T}, \quad (1.36)$$

wobei  $P$  und  $Q$  materialspezifische Konstanten sind. Typischerweise liegen die Werte des Flory–Huggins–Parameters in der Größenordnung  $10^{-4} < \chi < 10^{-1}$ .

### Phasentrennung im Rahmen der Flory–Huggins–Theorie

Alle im Folgenden beschriebenen Schlussfolgerungen für die Flory–Huggins freie Energie sollen der Einfachheit halber für eine symmetrische Mischung, d.h.  $N_A = N_B = N$ , dargestellt werden. Die Koexistenzlinie wird durch das chemische Potential  $\mu = \partial F / \partial \phi = \partial F / \partial \phi_A - \partial F / \partial \phi_B = 0$  bestimmt:

$$\frac{1}{N} \ln[\phi / (1 - \phi)] + \chi(1 - 2\phi) = 0 \quad (1.37)$$

(Es gilt:  $\phi = \phi_A$ ;  $1 - \phi = \phi_B$ . Durch die Inkompressibilität gibt es nur eine unabhängige DichtevARIABLE.) Aus dieser Gleichung folgt, dass Phasentrennung nur stattfinden kann, wenn  $\chi > 2/N$  gilt. Daran sieht man wieder, dass bei sehr langen Ketten schon ein kleines  $\chi$  ausreicht, um eine Phasentrennung auszulösen. Die Spinodale ist gegeben durch  $\partial^2 F / \partial \phi^2 = 0$ :

$$\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1 - \phi)} - 2\chi = 0 \quad (1.38)$$

Die Koexistenzlinie, auch Binodale genannt, und die Spinodale sind in Abbildung 1.9 dargestellt. Polymermischungen erreichen durch ihr hohes molekulares Gewicht und der damit verbundenen langsamen Dynamik nur sehr langsam das Gleichgewicht. Demnach sind sie für sogenannte *Quenching*–Experimente sehr geeignet. Dabei bringt man das System aus der Einphasenregion in die Zweiphasenregion, indem man die Temperatur plötzlich erniedrigt, was zu einer Erhöhung von  $\chi$  führt. Betrachtet man einen Quench, der das System nur schwach in die Zweiphasenregion bringt, d.h. in das Gebiet zwischen der Binodalen und der Spinodalen, siehe Quench 1 in Abbildung 1.9, kann die Entmischung nur durch das Anwachsen zufällig gebildeter Tröpfchen, also durch Nukleation stattfinden. Ein Quench tief in das Zweiphasengebiet, Quench 2 in Abbildung 1.9, führt jedoch zu einer spontanen Phasentrennung, zur sogenannten *spinodalen Entmischung*. Der kritische Punkt ist das Minimum der Spinodalen mit diesen kritischen Größen:

$$\phi_c = \frac{1}{2} \quad \chi_c = \frac{2}{N} \quad (1.39)$$

### 1.6.2 Kritische Fluktuationen

Befindet man sich noch im Einphasengebiet aber sehr nahe am kritischen Punkt, gibt es sehr starke Konzentrationsfluktuationen, die bei Streuexperimenten detektiert werden können. Der

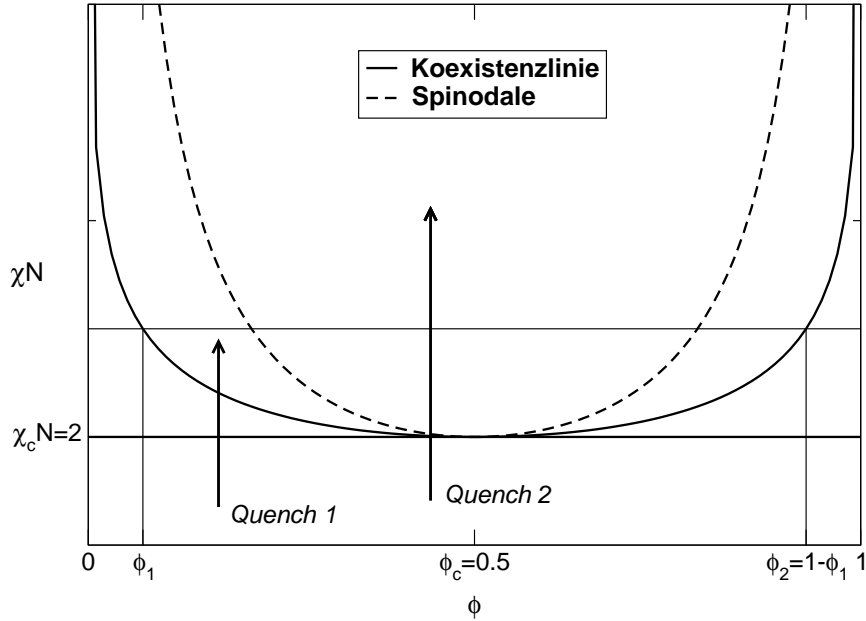


Abbildung 1.9: Schematisches Phasendiagramm einer Polymermischung

Wellenvektor  $\mathbf{q}$  ist der wesentliche Parameter bei solchen Messungen und die gemessene Intensität der Strahlung ist proportional zum globalen Strukturfaktor  $S_{\text{coll}}(\mathbf{q})$ :

$$S_{\text{coll}}(\mathbf{q}) = \rho \int_V d^3 \mathbf{r} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) P_{\text{coll}}(\mathbf{r}), \quad (1.40)$$

der die Fourier-transformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion  $P_{\text{coll}}(\mathbf{r})$  darstellt:

$$P_{\text{coll},ij}(\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \rangle - \bar{\phi}_i \bar{\phi}_j \quad (1.41)$$

$i$  und  $j$  repräsentieren die zwei verschiedenen Sorten Polymere;  $\bar{\phi}_i$  ist die mittlere Dichte der jeweiligen Polymersorte. Da von einer inkompressiblen Mischung  $\phi_A + \phi_B = 1$  ausgegangen wird, gilt jedoch  $S_{\text{coll},AA} = S_{\text{coll},BB} = -S_{\text{coll},AB}$ .

Die konkrete Berechnung des globalen Strukturfaktors mag auf den ersten Blick unmöglich erscheinen, kann aber durch das nahezu ideale Verhalten der Polymerketten mit Hilfe einer *Random Phase Approximation* (RPA), die hier nicht explizit vorgeführt werden soll, berechnet werden [7]. Man erhält:

$$\frac{1}{S_{\text{coll}}(\mathbf{q})} = \frac{1}{\bar{\phi}_A S_A(\mathbf{q})} + \frac{1}{\bar{\phi}_B S_B(\mathbf{q})} - 2\chi \quad (1.42)$$

$S_A(\mathbf{q})$  bzw.  $S_B(\mathbf{q})$  ist der Einzelkettenstrukturfaktor der jeweiligen Polymersorte, wie er durch Gleichung (1.19) gegeben ist.

## 1.7 Die selbstkonsistente Feldtheorie für Polymermischungen

In der bisherigen Beschreibung einer Polymermischung wurden räumliche Abhängigkeiten der Dichte nicht berücksichtigt. Es ist aber offensichtlich, dass genauere räumliche Informationen

interessant sind, wenn man zum Beispiel zwischen Domänen ausgebildete Grenzflächen untersucht. Eine allgemeinere Mean-Field-Beschreibung einer Polymermischung, die räumliche Abhängigkeiten mitberücksichtigt, ist durch die *selbstkonsistente Feldtheorie* (SCFT) gegeben.

Es wird wieder eine inkompressible Mischung in einem Volumen  $V$  mit  $n_A$  bzw.  $n_B = n - n_A$  A- bzw. B-Polymeren betrachtet. Die Mischung wird als symmetrisch,  $N_A = N_B = N$ , angenommen, und die verschiedenen Ketten seien von gleicher Architektur. Die mittlere Monomerdichte des Systems ist durch  $\rho = nN/V$  gegeben. Die mikroskopische Teilchenzahldichte  $\hat{\phi}_A$  der A-Monomere wird durch die Konformationen  $\{\mathbf{r}_{i_A}(\tau)\}$  der einzelnen Ketten ausgedrückt:

$$\hat{\phi}_A = \frac{N}{\rho} \sum_{i_A=1}^{n_A} \int_0^1 d\tau \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i_A}(\tau)) \quad (1.43)$$

Für B-Polymere gilt natürlich der entsprechende Ausdruck. Alle folgenden Gleichungen, die nur A-Polymere berücksichtigen, sind in analoger Weise für B-Polymere gültig.

Da es sich bei einer Polymermischung um eine Schmelze handelt, ist die Beschreibung der Polymere als Gauß'sche Ketten mit einem mittleren End-zu-End-Abstand  $R_e$ , wie bereits in Abschnitt 1.4.1 erklärt, gerechtfertigt. Geht man, wie bei der Flory-Huggins-Theorie, von einer Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Teilchensorten aus, die durch einen Flory-Huggins-Parameter  $\chi$  ausgedrückt werden kann, lässt sich die kanonische Zustandsumme der betrachteten inkompressiblen Mischung aufstellen:

$$Z \sim \frac{1}{n_A! n_B!} \int \left( \prod_{i_A=1}^{n_A} \prod_{i_B=1}^{n_B} \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_B}] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{P}_B[\mathbf{r}_{i_B}] \right) \cdot \exp \left[ -\rho \int_V d^3 \mathbf{r} \chi \hat{\phi}_A \hat{\phi}_B \right] \delta(\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B - 1) \quad (1.44)$$

Der Vorfaktor folgt aus der Ununterscheidbarkeit der A- bzw. B-Monomere; das Funktionalintegral  $\mathcal{D}[\mathbf{r}]$  summiert über alle Konformationen, die die Ketten einnehmen können.  $\mathcal{P}_A[\mathbf{r}]$  drückt die Gauß'sche Verteilung der Ketten aus und ist gleich dem Wiener Maß von Gleichung (1.10), da man eine kontinuierliche Beschreibung der Ketten verwendet. Die  $\delta$ -Funktion drückt ‚symbolisch‘ die Inkompressibilitätsbedingung aus<sup>2</sup>. Diese Zustandsumme kann offensichtlich nicht analytisch berechnet werden. Vielmehr sucht man nach einer Vereinfachung dieses Ausdrucks, der zu einer Mean-Field-Beschreibung führt. Durch eine *Hubbard-Stratonovich-Transformation*

$$\int \mathcal{D}W_A \mathcal{D}\Phi_A \exp \left[ \rho \int_V d^3 \mathbf{r} W_A (\Phi_A - \hat{\phi}_A) \right] = \int \mathcal{D}\Phi_A \delta(\Phi_A - \hat{\phi}_A) = 1 \quad (1.45)$$

ist es möglich neue Hilfsvariablen  $\Phi_A$ ,  $\Phi_B$ ,  $W_A$ ,  $W_B$  in der Zustandsumme einzuführen. Nach der Transformation erhält man einen neuen Ausdruck für die Zustandsumme:

$$Z \sim \int \mathcal{D}\Phi_A \mathcal{D}W_A \mathcal{D}\Phi_B \mathcal{D}W_B \delta(\Phi_A + \Phi_B - 1) \exp [-F [W_A, W_B, \Phi_A, \Phi_B] / k_B T] \quad (1.46)$$

<sup>2</sup>Die Inkompressibilität oder die damit ausgedrückte abstoßende Wechselwirkung macht erst nach einer Mitte- lung auf einer kleinen, endlichen Längenskala, d.h. nach einem *Coarse-Graining*, Sinn.

mit der neuen kanonischen freien Energie, die von den neuen Variablen und der Zustandsumme  $Q$  einer einzelnen Kette abhängt:

$$\begin{aligned} \frac{F [W_A, W_B, \Phi_A, \Phi_B]}{k_B T} = & - \frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B}{n_B} \\ & - \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} (W_A \Phi_A + W_B \Phi_B) + \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \chi N \Phi_A \Phi_B \end{aligned} \quad (1.47)$$

$\bar{\phi}_A = N_A n_A / \rho V$  ist hierbei die mittlere Teilchenzahldichte der A-Monomere im System. Für die Zustandsumme  $Q_A$  einer einzelnen Kette in einem äußeren Feld  $W_A$  gilt:

$$Q_A = \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_A] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_A] \exp \left[ - \int_0^1 d\tau W_A(\mathbf{r}(\tau)) \right] \quad (1.48)$$

### 1.7.1 Die Gleichgewichtslösung

Leider ist es auch nicht möglich, die transformierte Zustandsumme von Gleichung (1.46) explizit zu berechnen. Deshalb verwendet man eine Sattelpunktapproximation, was bedeutet, dass man nur den Wert des Integranden berücksichtigt, der den größten Beitrag liefert und dadurch die Integration nicht auszuführen braucht. Den maximalen Beitrag des Integranden zu bestimmen bedeutet, dass die freie Energie von Gleichung (1.47) in Abhängigkeit der Hilfsvariablen minimiert werden muss, was gerade der Bedingung für das Gleichgewicht des Systems entspricht. Dies führt zu folgendem Gleichungssystem, das selbstkonsistent gelöst werden muss:

$$\left. \frac{\delta F}{\delta W_A} \right|_{w_A} = 0 \quad : \quad \phi_A = - \frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \frac{\partial Q_A}{\partial w_A} \equiv \phi_A^*[w_A] \quad (1.49)$$

$$\left. \frac{\delta F}{\delta W_B} \right|_{w_B} = 0 \quad : \quad \phi_B = - \frac{\bar{\phi}_B V}{Q_B} \frac{\partial Q_B}{\partial w_B} \equiv \phi_B^*[w_B] \quad (1.50)$$

$$\left. \frac{\delta F}{\delta \Phi_A} \right|_{\phi_A} - \left. \frac{\delta F}{\delta \Phi_B} \right|_{\phi_B} = 0 \quad : \quad w_A - w_B = \chi N (\phi_B - \phi_A) \quad (1.51)$$

$$\phi_A + \phi_B = 1 \quad (1.52)$$

(Die klein geschriebenen Symbole  $w_A$  und  $\phi_A$  lösen das Gleichungssystem und geben somit die Gleichgewichtswerte an.) Betrachtet man Gleichungen (1.49) und (1.50), erkennt man, dass die als Hilfsvariablen eingeführten Größen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  im Gleichgewicht eine physikalische Interpretation haben: Sie repräsentieren nämlich die mittlere thermodynamische Dichte einer einzelnen Polymerkette in einem äußeren Feld  $w_A$  bzw.  $w_B$ :

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_A] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_A] \left( \int_0^1 dt \delta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}) \right) \exp \left[ \left( - \frac{N}{\rho} \int_0^1 d\tau w_A(\mathbf{r}(\tau)) \right) \right] \quad (1.53)$$

Dies zeigt uns nun auch den Mean-Field-Charakter dieser Beschreibung der Polymermischung, wie in Abbildung 1.10 verdeutlicht wird: Um die Zustandsumme von Gleichung (1.44) zu berechnen, müsste man jede mögliche Konformation von allen Ketten berücksichtigen, wie im

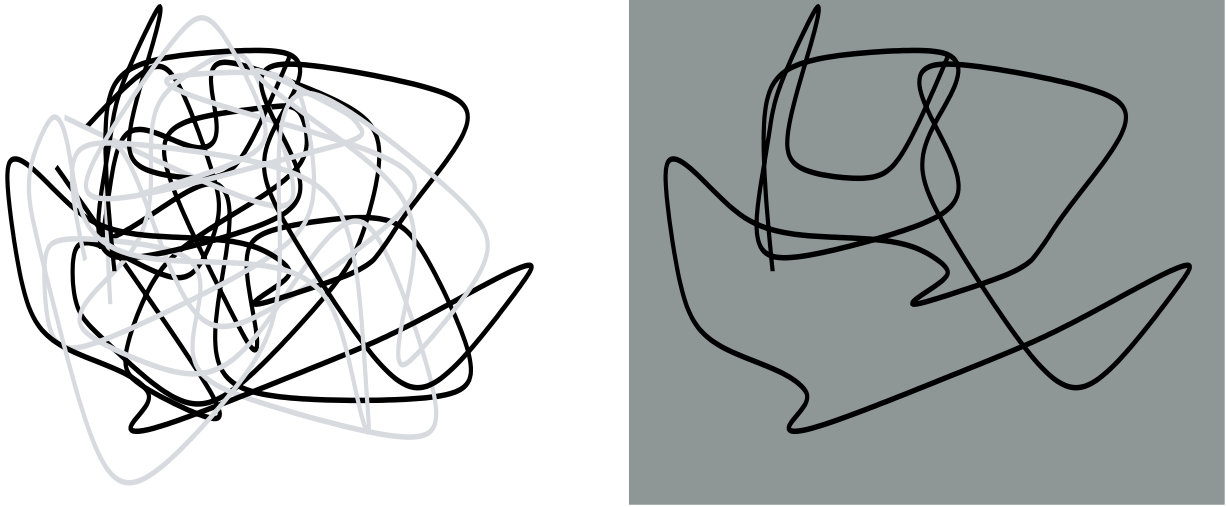


Abbildung 1.10: Veranschaulichung des Übergangs von der Beschreibung des Systems, in dem man jede Kette berücksichtigen muss (links), zur Beschreibung, in dem repräsentativ eine einzelne Kette in einem effektiven äußeren Feld herausgegriffen wird (rechts).

linken Teil von Abbildung 1.10 dargestellt. Die Transformation hat es nun ermöglicht, dass man nur noch eine einzelne Kette repräsentativ auswählen muss, deren Konformation eigentlich durch die Wechselwirkung mit allen anderen Ketten erzeugt wird, nun aber durch ein effektives äußeres Feld, wie die rechte Seite von Abbildung 1.10 zeigt, beschrieben werden kann.

Um bei gegebenen externen Feldern  $w$  die Dichten explizit zu berechnen, ist Gleichung (1.53) ungeeignet, da man über alle Konformationen einer Kette integrieren müsste. Stattdessen verwendet man die Verteilung  $q_A(\mathbf{r}, t)$ , die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit, das Ende einer Kette der Länge  $t$  im äußeren Feld  $w$  am Ort  $\mathbf{r}$  anzutreffen ist (vergleiche mit Abschnitt 1.3.2):

$$q_A(\mathbf{r}, t) = \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_A] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_A] \delta(\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}) \exp \left[ - \int_0^t d\tau w_A(\mathbf{r}(\tau)) \right] \quad (1.54)$$

Für diese Verteilung gilt eine Diffusionsgleichung, siehe Gleichung (1.22), mit der Randbedingung  $q_A(\mathbf{r}, 0) = 1$ :

$$\frac{\partial q_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{1}{6} R_e^2 \nabla^2 q_A(\mathbf{r}, t) - w_A q_A(\mathbf{r}, t) \quad (1.55)$$

Nach Lösen dieser Differentialgleichung kann die Dichte gemäß Gleichung (1.23) berechnet werden:

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \int_0^1 dt q_A(\mathbf{r}, t) q_A(\mathbf{r}, 1-t) \quad (1.56)$$

Die Endsegmentverteilung  $q_A(\mathbf{r}, t=1)$  wird auch verwendet, um die Einzelkettensumme  $Q_A$  zu berechnen:

$$Q_A = \int_V d^3 \mathbf{r} q_A(\mathbf{r}, t=1) \quad (1.57)$$

## 1.7.2 Grenzfälle der selbstkonsistenten Feldtheorie

Zuerst soll nun gezeigt werden, dass die Flory–Huggins–Theorie als Grenzfall in der SCFT enthalten ist. Die Flory–Huggins–Theorie berücksichtigt keine räumlichen Abhängigkeiten der Dichte sondern nur Mittelwerte. Ersetzt man also alle räumlich abhängigen Größen in der freien Energie von Gleichung (1.47) mit ihren Mittelwerten, erhält man für die freie Energie pro Monomer:

$$\frac{F[\bar{\phi}_A, \bar{\phi}_B]}{k_B T \rho V} = \frac{\bar{\phi}_A}{N} \ln \bar{\phi}_A + \frac{\bar{\phi}_B}{N} \ln \bar{\phi}_B + \chi \bar{\phi}_A \bar{\phi}_B + \text{const.} \quad (1.58)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der Flory–Huggins freien Energie von Gleichung (1.34), stellt man fest, dass beide gleich sind bis auf dichteunabhängige Konstanten, die das Phasenverhalten der Mischung nicht beeinflussen.

Diese rein ortsunabhängige Betrachtung der SCFT, die zur Flory–Huggins Beschreibung führt, ist selbstverständlich nicht befriedigend. Vielmehr interessiert man sich gerade für die räumlichen Abhängigkeiten der Dichte. Eine analytische Berechnung der Zustandsumme (1.46) bzw. der freien Energie (1.47) ist aber nicht möglich, da bei der Berechnung der Einkettenzustandsumme  $Q$  immer noch über alle möglichen Konformationen einer Kette in einem beliebigen äußeren Feld integriert werden muss. Anstatt gleich eine Sattelpunktnäherung zu verwenden, soll nun im Folgenden aufgezeigt werden, welche Konsequenzen die Näherung, dass die äußeren Felder eine kleine Störung darstellen, mit sich bringt. Die erste Annahme, die getroffen wird, besteht darin, dass alle räumlichen Veränderungen nur langsam sind, wodurch sich eine Fourier-Entwicklung der räumlich veränderlichen Größen anbietet:

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \phi_{A,\mathbf{q}} \quad \phi_{A,\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \phi_A(\mathbf{r}) \quad (1.59)$$

Diese wird nun verwendet bei der Berechnung der Einzelkettenzustandsumme  $Q_A$ :

$$\begin{aligned} Q_A &= \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_A] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_A] \exp \left[ -\frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) W_A(\mathbf{r}) \right] \\ &= \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_A] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_A] \exp \left[ -\sum_{\mathbf{q}} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} W_{A,\mathbf{q}} \right] \end{aligned} \quad (1.60)$$

Der exponentielle Integrand in diesem Ausdruck, wird nun entwickelt, da man die Felder als kleine Störung ansieht:

$$\begin{aligned} Q_A &= \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_A] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_A] \left\{ 1 - \sum_{\mathbf{q}} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} W_{A,\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}'} W_{A,\mathbf{q}} W_{A,\mathbf{q}'} - \dots \right\} \\ &= 1 - \sum_{\mathbf{q}} \langle \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \rangle W_{A,\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \langle \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}'} \rangle W_{A,\mathbf{q}} W_{A,\mathbf{q}'} + \dots \end{aligned} \quad (1.61)$$

Die Klammersymbole  $\langle \rangle$  bezeichnen den Mittelwert der eingeklammerten Größe, den man ohne Anlegen des äußeren Feldes erhält.  $\langle \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \rangle$  beschreibt somit die Dichtemoden, die man aus

der Flory–Huggins–Theorie erhält. Da diese Theorie keine räumlichen Abhängigkeiten liefert, verschwinden alle Moden mit  $\mathbf{q} \neq 0$ , so dass der Term  $\sum_{\mathbf{q}} \langle \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \rangle W_{A,\mathbf{q}} = \langle \hat{\phi}_A \rangle \int_V W_A(\mathbf{r})$  bei der weiteren Betrachtung herausfällt. Außerdem erkennt man, dass der Term  $\langle \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}'} \rangle$  gerade dem Einzelkettenstrukturfaktor  $S_A(\mathbf{q})$ , vergleiche mit Gleichung (1.19), entspricht, und nur Elemente mit  $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$  einen Beitrag liefern können. Gemäß der RPA [7] werden bei der obigen Entwicklung nur Terme bis zur zweiten Ordnung betrachtet. Eine weitere Umformung von Gleichung (1.61) liefert:

$$Q_A = 1 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} S_A(\mathbf{q}) |W_{A,\mathbf{q}}|^2 \cong \exp \left[ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} S_A(\mathbf{q}) |W_{A,\mathbf{q}}|^2 \right] \quad (1.62)$$

Diese neu gewonnene Einzelkettenzustandsumme wird nun in den Ausdruck für die freie Energie von Gleichung (1.47) eingesetzt und führt durch Umformen und quadratisches Ergänzen zu folgendem neuen Ausdruck für die freie Energie pro Monomer:

$$\begin{aligned} \frac{F[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T \rho V} &= \frac{\bar{\phi}_A}{N} \ln \bar{\phi}_A + \frac{\bar{\phi}_B}{N} \ln \bar{\phi}_B + \chi \sum_{\mathbf{q}} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \hat{\phi}_{B,-\mathbf{q}} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{2\bar{\phi}_A} \frac{|\hat{\phi}_{A,\mathbf{q}}|^2}{S_A(\mathbf{q})} - \frac{\bar{\phi}_A}{2} S_A(\mathbf{q}) \left( |W_{A,\mathbf{q}}| + \frac{|\hat{\phi}_{A,\mathbf{q}}|^2}{\bar{\phi}_A S_A(\mathbf{q})} \right)^2 \right\} \\ &+ \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{2\bar{\phi}_B} \frac{|\hat{\phi}_{B,\mathbf{q}}|^2}{S_B(\mathbf{q})} - \frac{\bar{\phi}_B}{2} S_B(\mathbf{q}) \left( |W_{B,\mathbf{q}}| + \frac{|\hat{\phi}_{B,\mathbf{q}}|^2}{\bar{\phi}_B S_B(\mathbf{q})} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (1.63)$$

Setzt man diese freie Energie in die Zustandsumme von Gleichung (1.46) ein, ist sofort ersichtlich, dass die Integration über die äußeren Felder ausgeführt werden kann durch den Gauß'schen Charakter des Integrals. Übrig bleibt also eine freie Energie, die nur noch von den Dichten abhängt:

$$\frac{F[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T \rho V} = \frac{\bar{\phi}_A}{N} \ln \bar{\phi}_A + \frac{\bar{\phi}_B}{N} \ln \bar{\phi}_B + \chi \sum_{\mathbf{q}} \hat{\phi}_{A,\mathbf{q}} \hat{\phi}_{B,-\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{2\bar{\phi}_A} \frac{\hat{\phi}_{A,\mathbf{q}}^2}{S_A(\mathbf{q})} + \frac{1}{2\bar{\phi}_B} \frac{\hat{\phi}_{B,\mathbf{q}}^2}{S_B(\mathbf{q})} \right\} \quad (1.64)$$

Der Einzelkettenstrukturfaktor  $S(\mathbf{q})$  ist durch Gleichung (1.20) gegeben. Aus den letzten zwei Summanden von Gleichung (1.64) lässt sich der globale Strukturfaktor der RPA, siehe Gleichung (1.42), ablesen. Versucht man nun die Fourier-entwickelte freie Energie wieder zurück in den Ortsraum zu transformieren, ist man auf Näherungen für den Strukturfaktor angewiesen. Entwickelt man  $S(\mathbf{q})$  für kleine Wellenvektoren  $\mathbf{q}$ , was dem Grenzfall großer Längenskalen entspricht, gilt näherungsweise:

$$\frac{1}{S(\mathbf{q})} = \frac{1}{N} \left( 1 + \frac{1}{18} \mathbf{q}^2 R_e^2 \right) \quad (1.65)$$

Diese Näherung ist nur gültig, wenn sich Unterschiede in der Dichte nur auf großen Längenskalen bemerkbar machen, was gleichbedeutend mit einer schwachen Segregation ist. Man redet

dann von dem *weak segregation limit* (WSL). Eine andere Näherung für  $S(\mathbf{q})$ , die häufig verwendet wird, weil der Fehler im gesamten Wertebereich von  $\mathbf{q}$  unter 15% liegt und für sehr große  $\mathbf{q}$  sogar verschwindet, lautet:

$$\frac{1}{S(\mathbf{q})} = \frac{1}{N} \left( 1 + \frac{1}{12} \mathbf{q}^2 R_e^2 \right) \quad (1.66)$$

Da die Gültigkeit dieser Näherung auch auf kleineren Längenskalen gewährleistet ist, also auch die Fälle starker Segregation berücksichtigt werden, nennt man dies den *strong segregation limit* (SSL).

Verwendet man diese Näherungen in Gleichung (1.64), erhält man (Es wird die Näherung für den WSL verwendet):

$$\begin{aligned} \frac{F[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T \rho V} &= f_{\text{FH}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left\{ \frac{1}{N\bar{\phi}_A} + \frac{1}{N\bar{\phi}_B} + \left( \frac{R_e^2 \mathbf{q}^2}{18N\bar{\phi}_A} + \frac{R_e^2 \mathbf{q}^2}{18N\bar{\phi}_B} \right) - 2\chi \right\} |\hat{\phi}_{A,\mathbf{q}}|^2 \\ &= f_{\text{FH}} + \frac{1}{2} \int_V d^3 \mathbf{r} \left( \frac{1}{N\bar{\phi}_A} + \frac{1}{N\bar{\phi}_B} - 2\chi \right) |\delta\phi_A(\mathbf{r})|^2 + \frac{R_e^2}{36N\bar{\phi}_A\bar{\phi}_B} \int_V d^3 \mathbf{r} (\nabla\phi_A(\mathbf{r}))^2 \end{aligned} \quad (1.67)$$

$f_{\text{FH}}$  ist die Flory–Huggins freie Energie von Gleichung (1.34), wobei die Dichte nun als ortsabhängig angenommen wird. Für die gesamte freie Energie des Systems erhält man folglich mit  $\phi = \phi_A(\mathbf{r}) = 1 - \phi_B(\mathbf{r})$ :

$$\frac{F[\phi]}{k_B T} = \rho \int_V d^3 \mathbf{r} \left\{ \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) + \frac{R_e^2}{36N\bar{\phi}(1-\bar{\phi})} (\nabla\phi)^2 \right\} \quad (1.68)$$

Für den SSL ergibt sich dasselbe Ergebnis, abgesehen davon, dass man die Zahl 36 durch 24 ersetzen muss.

## 1.8 Das de Gennes–Flory–Huggins freie Energiefunktional

Das im letzten Abschnitt hergeleitete freie Energiefunktional von Gleichung (1.68) lässt sich nicht nur von der SCFT ableiten, vielmehr zeigt sich, dass man den gleichen Ausdruck mittels einer Ginzburg–Landau–Entwicklung bzw. Square–Gradient–Entwicklung der Flory–Huggins freien Energie, Gleichung (1.34), erhält. Die Flory–Huggins freie Energie wird hierbei als eine freie Energiedichte eines freien Energiefunktionals  $\mathcal{F}$  angesehen und die Dichte als ein Dichtefeld  $\phi(\mathbf{r})$ , das vom Ort abhängt. Des Weiteren werden die Energiekosten, die durch eine Inhomogenität der Dichte anfallen, in erster Näherung durch einen Term, der das Quadrat des Gradienten der Dichte  $[\nabla\phi(\mathbf{r})]^2$  enthält, berücksichtigt. Der Vorfaktor des Gradiententerms wird dabei so gewählt, dass man im Grenzfall großer Wellenvektoren bei kleiner Änderung der Dichte die inverse Response–Funktion, d.h. den inversen globalen Strukturfaktor, gemäß der RPA erhält. Dieser Vorfaktor ist hauptsächlich entropischen Ursprungs, was daran erinnert, dass man Polymersysteme betrachtet. Für kleine Moleküle hingegen lautet der Koeffizient anders, da er typischerweise aus enthalpischen Wechselwirkungen folgt. Schließlich erhält man das sogenannte



de Gennes–Flory–Huggins freie Energiefunktional [16], das gerade Gleichung (1.68) entspricht:

$$\frac{\mathcal{F}[\phi]}{k_B T} = \rho \int_V d^3 \mathbf{r} \left\{ \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{(1-\phi)}{N} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) + k(\phi(\mathbf{r})) [\nabla \phi(\mathbf{r})]^2 \right\} \quad (1.69)$$

Die angegebene Gleichung gilt für eine symmetrische Mischung, bei der die zwei Sorten Polymere die gleiche Segmentlänge haben. Dies soll in den folgenden Abschnitten weiter gelten. Für die beiden Regime schwacher und starker Inkompatibilität, dem WSL [16] und dem SSL [92], gelten, wie oben gezeigt, jeweils diese Vorfaktoren  $k$  vor dem Gradiententerm:

$$k_{\text{WSL}} = \frac{R_e^2}{36N\phi(1-\phi)}; \quad k_{\text{SSL}} = \frac{R_e^2}{24N\phi(1-\phi)} \quad (1.70)$$

### 1.8.1 Das Grenzflächenprofil

Das de Gennes–Flory–Huggins freie Energiefunktional eröffnet nun die Möglichkeit, das Dichteprofil  $\phi(x)$  einer Grenzfläche zwischen zwei Domänen zu berechnen. Bei Koexistenz zweier Phasen in einem System muss das chemische Potential in beiden Phasen gleich sein. Für eine symmetrische, inkompressible Mischung gilt folglich  $\mu = \delta \mathcal{F} / \delta \phi(\mathbf{r}) = 0$ : (Es wird der WSL betrachtet.)

$$\begin{aligned} \frac{\mu(\mathbf{r})}{k_B T} = \frac{\delta \mathcal{F} / k_B T}{\delta \phi(\mathbf{r})} = \frac{\ln \phi}{N} - \frac{\ln(1-\phi)}{N} + \chi(1-2\phi) \\ - \frac{R_e^2}{18N\phi(1-\phi)} \frac{d^2 \phi}{dx^2} + \left[ \frac{R_e^2(1-2\phi)}{36N\phi^2(1-\phi)^2} \right] \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = 0 \end{aligned} \quad (1.71)$$

Mit den Randbedingungen  $\phi(x \rightarrow -\infty) = \phi_{\text{coex}}^{(1)} \approx 0$  und  $\phi(x \rightarrow \infty) = \phi_{\text{coex}}^{(2)} = 1 - \phi_{\text{coex}}^{(1)} \approx 1$  ( $\phi_{\text{coex}}^{(1,2)}$  ist die Dichte bei Koexistenz.), die erfüllt sind für  $\chi/\chi_c \gg 1$ , liefert die näherungsweise Lösung dieser Euler–Lagrange–Gleichung im Gebiet weit entfernt von der Grenzfläche ein exponentielles Verhalten des Dichteprofiles [93, 94]:

$$\phi(x) - \phi_{\text{coex}}^{(1)} \approx \exp\left(-\frac{x}{\xi_{\text{coex}}}\right), \quad x \rightarrow -\infty \quad (1.72)$$

Die Änderung des Dichteprofiles ist exponentiell klein und wird durch die Korrelationslänge bei Koexistenz bestimmt [23]:

$$\xi_{\text{coex}} = \frac{\sqrt{2}}{6} R_e \left[ 1 - \frac{2\phi_{\text{coex}}^{(1)}(1-\phi_{\text{coex}}^{(1)})}{1-2\phi_{\text{coex}}^{(1)}} \ln \frac{1-\phi_{\text{coex}}^{(1)}}{\phi_{\text{coex}}^{(1)}} \right]^{-1/2} \quad (1.73)$$

Löst man die Euler–Lagrange–Gleichung und betrachtet die Steigung des Profils der Grenzfläche, stellt man fest, dass diese nur im Falle sehr schwacher Segregation durch die gleiche

Längenskala bestimmt wird. Insbesondere bei stärkerer Segregation  $\chi \gg \chi_c$  ist diese Längenskala deutlich kleiner als die Korrelationslänge  $\xi_{\text{coex}}$ . Weil für diesen Grenzfall  $\phi_{\text{coex}}^{(1)} \approx 1$  gilt, findet man für die Grenzfläche ein tanh-Profil [93]:

$$\phi(x) = \phi_c \left[ 1 + \tanh\left(\frac{x}{l}\right) \right] \quad ; \quad l = \frac{R_e}{3} \frac{1}{\sqrt{\chi N}} \quad (1.74)$$

Da die Square-Gradient-Entwicklung nur bei schwachen Änderungen der Dichte im Raum gültig ist, darf dieses Profil nur als qualitative Vorhersage gewertet werden. Andere Theorien, die über diese Square-Gradient-Entwicklung hinausgehen, liefern ein tanh-Profil, aber die charakteristische Länge, die die Breite der Grenzschicht bestimmt, ergibt sich zu [28]  $l = R_e / \sqrt{6\chi N}$ . Prinzipiell wird das Grenzflächenprofil für  $\chi \gg \chi_c$  durch zwei unterschiedliche Längenskalen bestimmt: In der Mitte durch eine Länge  $l$ , die nicht vom Polymerisierungsgrad  $N$  der Polymere abhängt, und in den Flanken durch die Korrelationslänge, für die mit  $\phi_{\text{coex}}^{(1)} \approx 1$  näherungsweise  $\xi_{\text{coex}} \approx \frac{\sqrt{2}}{6} R_e$  gilt, und somit von der Größenordnung des Gyrationradius ist.

Eine weitere Größe, die mit Hilfe des de Gennes-Flory-Huggins freie Energiefunktional bestimmt werden kann, ist die Grenzflächenspannung  $\sigma$ . Sie drückt die Energie aus, die die Bildung einer Grenzfläche kostet. Zur Bestimmung dieser Größe zieht man von der freien Energie des Systems mit der Grenzfläche die freie Energie des gleichen Systems ohne Berücksichtigung der Grenzfläche ab und normiert die verbleibende Differenz mit der Fläche. Für  $\chi/\chi_c \gg 1$  und unendlich lange Ketten findet man [28]:

$$\sigma = \rho \frac{R_e}{N} \left( \sqrt{\frac{\chi N}{6}} \right) \quad (1.75)$$

Korrekturen zu dieser Gleichung, die von endlich lange Ketten herrühren, können in Referenz [95] nachgelesen werden.

## 1.9 Dynamik von Polymermischungen

Der Ausgangspunkt bei der Beschreibung der Dynamik einer Mischung ist die Kontinuitätsgleichung, da die Teilchenzahl im System konstant ist:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.76)$$

Zwischen der lokalen Teilchenstromdichte  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$  und dem Gradienten des chemischen Potentials  $\mu(\mathbf{r}, t)$  postuliert man [96] einen linearen Zusammenhang:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = - \int_V d^3 \mathbf{r}' \Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla' \mu(\mathbf{r}', t) \quad (1.77)$$

Der Gradient des chemischen Potentials wirkt auf ein Monomer wie eine Kraft. Die Verknüpfung dieser Kraft am Ort  $\mathbf{r}$  mit dem daraus resultierenden Strom  $\mathbf{J}$  am Ort  $\mathbf{r}'$  wird durch den sogenannten Onsager-Koeffizienten  $\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ausgedrückt. Kombiniert man Gleichungen (1.76) und (1.77),

erhält man eine Diffusionsgleichung für die Polymermischung:

$$\frac{\partial \phi_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \int_V d^3 \mathbf{r}' \Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla' \mu(\mathbf{r}', t) + \eta(\mathbf{r}, t) \quad (1.78)$$

Nach einer Fourier–Transformation findet man diese einfache Form der Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial \phi_A(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -\Lambda(\mathbf{q}) q^2 \mu(\mathbf{q}, t) + \eta_q(t) \quad (1.79)$$

Diese Diffusionsgleichungen implizieren, dass die Relaxation der Kettenkonfigurationen auf sehr viel kleineren Zeitskalen abläuft als die kollektive Dynamik des Systems.

Der letzte Term  $\eta$  der letzten beiden Gleichungen repräsentiert die zufälligen Fluktuationen, die bei diffusiven Prozessen natürlich berücksichtigt werden müssen. Diese zufällige Kraft ist durch ein (verallgemeinertes) Fluktuations–Dissipations–Theorem mit dem kinetischen Koeffizienten  $\Lambda$  verknüpft:

$$\begin{aligned} \langle \eta(\mathbf{r}) \rangle &= 0 \\ \langle \eta(\mathbf{r}, t) \eta(\mathbf{r}', t') \rangle &= 2k_B T \Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (1.80)$$

oder Fourier–transformiert:

$$\begin{aligned} \langle \eta_q \rangle &= 0 \\ \langle \eta_q(t) \eta_{-q}(t') \rangle &= \langle |\eta_q|^2 \rangle = 2k_B T \Lambda(q) q^2 \delta(t - t') \end{aligned} \quad (1.81)$$

Die tatsächliche physikalische Dynamik des Systems wird durch den kinetischen Koeffizienten  $\Lambda$  modelliert. Beim einfachsten Ansatz, den man auch bei sehr kleinen Teilchen wählt [51], geht man davon aus, dass man einen resultierenden Strom nur dort findet, wo auch eine Kraft auf ein Teilchen wirkt. Diese lokale Kopplung muss proportional zu den lokalen Dichten der Polymersorten sein, und ergibt sich für symmetrische Polymermischungen zu [16, 23]:

$$\Lambda(\mathbf{r}) = ND\phi(\mathbf{r})(1 - \phi(\mathbf{r})) \quad (1.82)$$

$D$  ist die Einzelkettendiffusionskonstante und wird in diesem Fall für beide Polymersorten als gleich  $D_A = D_B = D$  angenommen.

Diese Modellierung der Dynamik wurde in vielen Berechnungen [54, 56–58] verwendet, da ein solcher Onsager–Koeffizient eine sehr einfache Form annimmt. Wie aber schon in Abschnitt 1.5 gezeigt, benötigt man schon zur Beschreibung der Dynamik einer einzelnen Polymerkette verschiedene Modelle. Durch die Ausdehnung der Polymere liegt also der Schluss nahe, dass die Einzelkettendynamik auch auf die kollektive Dynamik einer Polymermischung einen Einfluss hat. Eine solche nichtlokale Kopplung muss durch den kinetischen Faktor  $\Lambda$  ausgedrückt werden. Betrachtet man die Dynamik einer Mischung von Polymeren, die der Rouse’schen Dynamik gehorchen, erhält man [23, 97]:

$$\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = DP(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.83)$$

$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ist folgendermaßen definiert:

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \frac{P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')P_B(\mathbf{r}''', \mathbf{r}')}{[P_A + P_B](\mathbf{r}'', \mathbf{r}''')} d^3\mathbf{r}'' d^3\mathbf{r}''', \quad (1.84)$$

wobei die  $P_i$  den Einzelkettenstrukturfaktoren entsprechen:

$$P_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N^2 \int_0^1 dt \int_0^1 ds \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(t)) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(s)) \rangle \quad (1.85)$$

Die genaue Berechnung dieser Paarkorrelationsfunktionen ist sehr zeitaufwendig und benötigt sehr viel Speicherplatz. Daher ist man bei der Behandlung kollektiver Rouse'scher Dynamik auf Näherungen angewiesen. Geht man zum Beispiel von einer homogenen oder nur schwach inhomogenen Mischung aus, sind die Einzelkettenstrukturfaktoren bekannt, siehe Gleichung (1.20), so dass man näherungsweise den folgenden Fourier-transformierten kinetischen Faktor verwenden kann:

$$\Lambda(q) = D\bar{\phi}_A\bar{\phi}_B N \frac{2(x + e^{-x} - 1)}{x^2} \quad (1.86)$$

Es gilt wieder  $x = R_e^2 q^2 / 6$ . Als Ausblick sei erwähnt, dass in Abschnitt 2.2 eine andere Möglichkeit vorgestellt wird, wie mit Hilfe der Methode der *External Potential Dynamics* (EPD) die nichtlokale Rouse'sche Dynamik einer Polymermischung in numerischen Berechnungen berücksichtigt werden kann.

### 1.9.1 Spinodale Entmischung im Rahmen des de Gennes–Flory–Huggins freien Energiefunktional

In diesem Abschnitt sollen wesentliche Eigenschaften der spinodalen Entmischung mit Hilfe des de Gennes–Flory–Huggins freien Energiefunktional von Gleichung (1.69) aufgezeigt werden. Der Methode folgend, die Cook [51] zur Beschreibung von Metalllegierungen bzw. Cahn und Hilliard [52, 53] zur Beschreibung von Flüssigkeiten verwendeten, berechnet man das chemische Potential  $\mu(\mathbf{r}) = \delta\mathcal{F}/\delta\phi(\mathbf{r})$ , wobei man von sehr frühen Stadien der Entmischung ausgeht, so dass  $\phi(\mathbf{r}) = \bar{\phi} + \delta\phi(\mathbf{r})$  gilt und eine Linearisierung in  $\delta\phi$  erlaubt ist. Setzt man das linearisierte chemische Potential in Gleichung (1.79) ein, erhält man die folgende Fourier-transformierte Diffusionsgleichung (Es wird der WSS betrachtet.):

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi_{\mathbf{q}}(t)}{\partial t} &= -\Lambda(\mathbf{q})q^2 \left\{ \frac{1}{N\bar{\phi}} + \frac{1}{N(1-\bar{\phi})} - 2\chi + \frac{R_e^2 q^2}{18N\bar{\phi}(1-\bar{\phi})} \right\} \delta\phi_{\mathbf{q}}(t) + \eta_{\mathbf{q}}(t) \\ &= -\frac{1}{\tau_q} \delta\phi_{\mathbf{q}}(t) + \eta_{\mathbf{q}}(t) \end{aligned} \quad (1.87)$$

$\tau_q$  beschreibt eine Relaxationszeit der Dichtemoden, wie sie zum Beispiel bei Quenching-Experimenten gemessen werden kann. Da der globale statische Strukturfaktor nach einer Zeit  $t$  nach

einem Quench durch  $S_{\text{coll}}(\mathbf{q}, t) = \langle |\phi_{\mathbf{q}}(t)|^2 \rangle$  gegeben ist, gilt für diesen die Diffusionsgleichung:

$$\frac{d}{dt} \langle |\phi_{\mathbf{q}}(t)|^2 \rangle_T = -2\Lambda(\mathbf{q})q^2 \cdot \left\{ \left[ \frac{1}{N\bar{\phi}} + \frac{1}{N(1-\bar{\phi})} - 2\chi + \frac{R_e^2 q^2}{18N\bar{\phi}(1-\bar{\phi})} \right] \langle |\phi_{\mathbf{q}}(t)|^2 \rangle_T - 1 \right\}, \quad (1.88)$$

die durch

$$S_{\text{coll}}(\mathbf{q}, t) = S_{\text{coll}}(\mathbf{q}, T_0) \exp \left[ -\frac{2t}{\tau_q} \right] + S_{\text{coll}}(\mathbf{q}, T) \left( 1 - \exp \left[ -\frac{2t}{\tau_q} \right] \right) \quad (1.89)$$

gelöst wird. Offensichtlich findet man also bei einem Quench innerhalb der Einphasenregion von der Temperatur  $T_0$  zur Temperatur  $T$ , dass der kollektive Strukturfaktor von seiner anfänglichen Form  $S_{\text{coll}}(\mathbf{q}, T_0)$  exponentiell zu seiner endgültigen Form  $S_{\text{coll}}(\mathbf{q}, T)$  relaxiert. Die Relaxationszeit, in der Fluktuationen der Wellenlänge  $\lambda = 2\pi/q$  auf  $1/e$  abgefallen sind, ist durch

$$\tau_q^{-1} = \Lambda(\mathbf{q})q^2 \left[ 2(\chi_s(\bar{\phi}) - \chi) + \frac{R_e^2 q^2}{18\bar{\phi}(1-\bar{\phi})} \right] \quad (1.90)$$

gegeben.  $\chi_s(\bar{\phi})$  ist der Flory–Huggins–Parameter auf der Spinodalen, der durch die mittlere Dichte  $\bar{\phi}$  gegeben ist, wie in Gleichung (1.38) angegeben. Betrachtet man nun einen Quench vom Einphasengebiet tief in das Zweiphasengebiet, stellt man fest, dass die Relaxationszeit negativ werden kann, da  $\chi_s(\bar{\phi}) - \chi$  negativ wird. Die Relaxationsrate  $R(q) = -\tau_q^{-1}$  der Konzentrationsmoden lässt sich auch folgendermaßen aufschreiben:

$$R(q) = -2\Lambda(q)q^2 [\chi_s(\bar{\phi}) - \chi] \left( 1 - \frac{q^2}{q_c^2} \right) \quad (1.91)$$

mit dem kritischen Wellenvektor:

$$q_c = \frac{\sqrt{18}}{R_e} \left[ \frac{\chi}{\chi_s(\bar{\phi})} - 1 \right]^{1/2} \quad (1.92)$$

Die letzte Zeile ist nur für symmetrische ( $N = N_A = N_B$ ) Mischungen gültig. Offensichtlich wachsen Fluktuationen mit Wellenvektoren  $q < q_c$  exponentiell an. Die Mode mit der maximalen Wachstumsrate hat den Wellenvektor  $q_m = q_c/\sqrt{2}$ , sofern  $\Lambda$  vom Wellenvektor unabhängig ist. Dieses exponentielle Wachstum von Konzentrationsfluktuationen versteht man als eine der Charakteristika *spinodaler Entmischung*.

Die aufgezeigte linearisierte Behandlung der Dynamik einer Polymermischung ist nur für sehr kleine Abweichungen der Dichte von ihrem Mittelwert gültig, was entweder Experimenten, bei denen nur sehr schwach in das Zweiphasengebiet gequench wird, oder sehr frühen Stadien der Entmischung entspricht. Außerdem ist das de Gennes–Flory–Huggins freie Energiefunktional nur gültig, wenn der durch den Gradiententerm  $(\nabla\phi)^2$  gelieferte Beitrag zur freien Energie, klein ist gegenüber den anderen Termen, also der Flory–Huggins freien Energie, d.h. wenn  $R_e^2(\nabla\phi)^2 \ll 1$  gilt. Dies ist wiederum gleichbedeutend damit, dass sich die Dichte räumlich nur

schwach ändern darf. Offensichtlich ist die bisherige Behandlung der spinodalen Entmischung nur in sehr seltenen Fällen gültig und darf mehr als eine qualitative Einführung zu möglichen Phänomenen angesehen werden. Deshalb ist es auch wünschenswert, andere Methoden zu finden, mit denen auch Bereiche, die die linearisierte Theorie nicht erfasst, berücksichtigt werden können. Bleibt man bei einer Mean-Field-Beschreibung von Polymeren, die wegen der Ausdehnung der Ketten und der damit verbundenen Unterdrückung von Fluktuationen in weiten Bereichen gültig sein sollte, bietet es sich an, die in Abschnitt 1.7 eingeführte selbstkonsistente Feldtheorie als Ausgangspunkt zu verwenden. Im folgenden Kapitel werden verschiedene Methoden vorgestellt, wie die Dynamik einer Polymermischung im Rahmen der SCFT berücksichtigt werden kann, anhand derer ein quantitativer Vergleich mit den hier eingeführten Erwartungen für spinodale Entmischung möglich sein wird.

# Kapitel 2

## Dynamische Erweiterungen der selbstkonsistenten Feldtheorie

Die SCFT hat sich im Rahmen einer Mean-Field-Theorie als eine der besten Methoden zur Beschreibung von Gleichgewichtsphänomenen in Polymermischungen erwiesen [28, 29, 32, 98]. Daher liegt der Wunsch nahe, diese Theorie in der Art zu erweitern, dass auch die Dynamik in Polymermischungen untersucht werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dazu zwei Methoden dieser erweiterten SCFT verwendet, die in den kommenden Abschnitten ausführlich beschrieben werden. Die erste Methode –*dynamische selbstkonsistente Feldtheorie* (DSCFT)– führt zu einer Propagation der Dichtevariablen in der Zeit. Die zweite –*External Potential Dynamics* (EPD)– macht sich die zeitliche Entwicklung der äußeren effektiven Felder zu Nutze, und berücksichtigt damit automatisch Rouse'sche Einzelkettendynamik, wie gezeigt werden wird.

### 2.1 Die dynamische selbstkonsistente Feldtheorie

Das Ziel der DSCFT besteht darin, die für eine Polymermischung gültige Diffusionsgleichung (1.78) im Rahmen der SCFT anzuwenden. Hierfür sei nochmals an die Zustandsumme (1.46) erinnert, die von den eingeführten Hilfsvariablen  $\Phi_A$ ,  $\Phi_B$ ,  $W_A$ ,  $W_B$ , die jeweils unabhängig voneinander sind, abhängt:

$$Z \sim \int \mathcal{D}\Phi_A \mathcal{D}W_A \mathcal{D}\Phi_B \mathcal{D}W_B \delta(\Phi_A + \Phi_B - 1) \exp[-F[W_A, W_B, \Phi_A, \Phi_B]/k_B T] \quad (2.1)$$

mit der freien Energie:

$$\begin{aligned} \frac{F[W_A, W_B, \Phi_A, \Phi_B]}{k_B T} = & -\frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B}{n_B} \\ & - \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} (W_A \Phi_A + W_B \Phi_B) + \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \chi N \Phi_A \Phi_B, \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Diffusionsgleichung (1.78) hängt nur von den Dichtevariablen ab, so dass es wünschenswert ist, einen Zusammenhang zwischen den Feldvariablen  $W$  und den Dichtevariablen  $\Phi$  herzustellen. Hierfür verwendet man eine Sattelpunktnäherung in den Feldvariablen, die zu folgenden

Ausdrücken führt, vergleiche Gleichungen (1.49) und (1.50):

$$\phi_A = \phi_A^*[w_A] \equiv -\frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \frac{\partial Q_A}{\partial w_A} \quad \phi_B = \phi_B^*[w_B] \equiv -\frac{\bar{\phi}_B V}{Q_B} \frac{\partial Q_B}{\partial w_B} \quad (2.3)$$

Diese Näherung liefert einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Feldern und den Dichten. Wie für das Gleichgewicht gesehen wurde, drücken diese Gleichungen im Gleichgewicht gerade die mittlere thermodynamische Dichte  $\phi_A$  einer einzelnen Kette im effektiven äußeren Feld  $w_A$  aus. Auch für den Fall, dass das System nicht im Gleichgewicht ist, dürfen die Variablen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  mit der tatsächlichen Dichte identifiziert werden, solange man von einer quasistatischen Veränderung der Dichten ausgeht.

Die eindeutige Beziehung zwischen den Feld- und DichtevARIABLEN ermöglicht es die freie Energie allein in Abhängigkeit der Dichten (oder der Felder) auszudrücken:  $F[\phi_A, \phi_B] = F[\phi_A, \phi_B, w_A[\phi_A], w_B[\phi_B]]$ . Diese freie Energie ist der Ausgangspunkt, um das chemische Potential  $\mu(\mathbf{r})$  des Systems zu berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{\mu(\mathbf{r})}{k_B T} &= \frac{\delta F[\phi_A(\mathbf{r}), \phi_B(\mathbf{r})]}{\delta \phi_A(\mathbf{r})} - \frac{\delta F[\phi_A(\mathbf{r}), \phi_B(\mathbf{r})]}{\delta \phi_B(\mathbf{r})} \\ &= \frac{1}{N} \{ \chi N (\phi_B(\mathbf{r}) - \phi_A(\mathbf{r})) - (w_A[\phi_A(\mathbf{r})] - w_B[\phi_B(\mathbf{r})]) \}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

welches in der Diffusionsgleichung (1.78) verwendet werden kann. Nachdem man sowohl einen Zusammenhang zwischen den Feldern und der Dichte als auch einen Ausdruck für das chemische Potential des Systems gefunden hat, muss man sich schließlich überlegen, wie diese Gleichungen am sinnvollsten im Rahmen einer numerischen Berechnung verwendet werden können.

### 2.1.1 Realisierung der DSCFT

Die Betrachtung der Diffusionsgleichung (1.78) für die Polymerdichten  $\phi$  und der Diffusionsgleichung (1.55) für die Endsegmentverteilung  $q(\mathbf{r}, t)$ , die zur Berechnung der Dichte bei gegebenem Feld vonnöten ist, legt die Verwendung einer Fourier-Entwicklung aller räumlich abhängigen Größen nahe, da die Basisfunktionen einer Fourier-Reihe gerade Eigenfunktionen des Laplace-Operators  $\Delta$  sind. In allen SCFT-Berechnungen, die für ein Bulksystem in dieser Arbeit vorgestellt werden, wird der folgende orthonormale Satz Basisfunktionen verwendet:

$$f_{\mathbf{i}=(i_x, i_y, i_z)}(\mathbf{r}) = n(i_x) n(i_y) n(i_z) \cos\left(\frac{2\pi i_x x}{L_x}\right) \cos\left(\frac{2\pi i_y y}{L_y}\right) \cos\left(\frac{2\pi i_z z}{L_z}\right) \quad (2.5)$$

mit den Normierungskonstanten:

$$n(j) = \begin{cases} \sqrt{2} & j \neq 0 \\ 1 & j = 0 \end{cases} \quad (2.6)$$

Es gilt  $i_x, i_y, i_z = 0, 1, 2, \dots, L_x, L_y, L_z$  ist die Ausdehnung des Systems in die jeweilige Raumrichtung. Der Laplace-Operator angewandt auf eine dieser Eigenfunktionen liefert gerade:

$$\Delta f_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}) = -4\pi^2 \left( \frac{i_x^2}{L_x^2} + \frac{i_y^2}{L_y^2} + \frac{i_z^2}{L_z^2} \right) f_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$



Definitionsgemäß gilt außerdem:

$$\frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r} f_i f_j(\mathbf{r}) = \delta_{i,j} \quad (2.8)$$

Zunächst soll gezeigt werden, wie man die Dichte mit Hilfe dieser Fourier-Entwicklung berechnen kann, wenn das äußere Feld bekannt ist. Für die Endsegmentdichte  $q(\mathbf{r}, t)$  der Polymere ist Diffusionsgleichung (1.55) gültig. Fourier-entwickelt lässt sich diese Gleichung auf eine leicht zu lösende Differentialgleichung erster Ordnung reduzieren (In allen folgenden Gleichungen gilt die Einstein'sche Summenkonvention):

$$\frac{\partial q_{A,i}(t)}{\partial t} = A_{ij} q_{A,j}(t) \quad (2.9)$$

Die Matrix  $\mathbf{A}$  ist gegeben durch:

$$A_{ij} = -\frac{2}{3} \pi^2 R_e^2 \left( \frac{i_x^2}{L_x^2} + \frac{i_y^2}{L_y^2} + \frac{i_z^2}{L_z^2} \right) \delta_{ij} - \Gamma_{ijk} w_{A,k} \quad (2.10)$$

Hierbei repräsentiert  $\delta_{ij}$  gerade die Einheitsmatrix. Für die Matrix  $\Gamma$  gilt die Definition:

$$\Gamma_{ijk} = \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r} f_i(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) f_k(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

Für die B-Polymere gilt, wie im Folgenden auch, eine analoge Beziehung. Die obige Differentialgleichung (2.9) kann formal durch

$$q_{A,i}(t) = \exp[A_{ij}t] q_{A,j}(t=0) \quad (2.12)$$

gelöst werden mit der Anfangsbedingung  $q_A(\mathbf{r}, t=0) = 1$ , die Fourier-entwickelt gleichbedeutend ist mit:

$$q_{A,i}(t=0) = \begin{cases} 1 & \text{falls } \mathbf{i} = (i_x, i_y, i_z) = (0, 0, 0) = \mathbf{0} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.13)$$

Somit ist also die Lösung von Gleichung (2.9) gerade die erste Spalte der Matrix  $\exp[A_{ij}t]$ . Die erste Spalte dieser Matrix lässt sich relativ einfach finden, da Matrix  $\mathbf{A}$  symmetrisch ist und folglich diagonalisiert werden kann. Es gilt:

$$\mathbf{A} = \mathbf{R}^T \text{diag}(\mathbf{A}) \mathbf{R}, \quad (2.14)$$

wobei  $\text{diag}(\mathbf{A})$  die Diagonalmatrix von  $\mathbf{A}$  ist, dessen Diagonalelemente gerade die Eigenwerte  $\lambda_i$  sind, und  $\mathbf{R}$  die aus den normierten Eigenvektoren von  $\mathbf{A}$  gebildete orthogonale Matrix. Nach kurzer Rechnung lässt sich nun folgende Beziehung zeigen:

$$\exp[\mathbf{A}t] = \mathbf{R}^T \exp[\boldsymbol{\lambda}t] \mathbf{R} \quad (2.15)$$

$\exp[\boldsymbol{\lambda}t]$  ist die diagonale Matrix, deren Diagonalelemente aus den Komponenten des Vektors  $(e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, \dots, e^{\lambda_N t})$  gebildet werden. Letzten Endes bedeutet dies, dass man eine Lösung für den

Propagator  $q(\mathbf{r}, t)$  hat, sobald man die Eigenwerte und die Eigenvektoren der Matrix  $\mathbf{A}$  gefunden hat. Die Lösung lautet:

$$q_i(t) = a_{ij} \exp[\lambda_j t] \quad (2.16)$$

mit dieser Definition von  $a$ :

$$a_{ij} = R_{ji} R_{j0} \quad (2.17)$$

Es ist zu bemerken, dass die Einstein'sche Summenkonvention in der letzten Gleichung nicht angewendet werden darf. Zur Berechnung der Eigenwerte und der Eigenvektoren werden im Rahmen dieser Arbeit die Routinen der ‚Numerical Recipes‘ Bibliothek [99] verwendet. Mit der Kenntnis der Endsegmentverteilung  $q_i(t)$  ist es möglich anhand von Gleichung (1.57) die Einzelkettenzustandsumme  $Q_A$  zu berechnen:

$$Q_A = \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r} q_A(\mathbf{r}, t=1) = q_{A,0}(t=1) = a_{0j} \exp\{\lambda_j\} \quad (2.18)$$

Außerdem lässt sich nun auch mit Gleichung (1.56) die Dichte  $\phi_A$  ausrechnen:

$$\phi_{A,i} = \frac{\bar{\phi}_A}{Q_A} \Gamma_{ikl} a_{kj} a_{lm} E_{jm} \quad (2.19)$$

mit

$$E_{jm} = \begin{cases} e^{\lambda_m} & \text{falls } \lambda_m = \lambda_j \\ \frac{e^{\lambda_j - \lambda_m} - 1}{\lambda_j - \lambda_m} & \text{falls } \lambda_m \neq \lambda_j \end{cases} \quad (2.20)$$

Nachdem gezeigt wurde, wie man bei gegebenem äußeren Feld die Dichtemoden explizit berechnen kann, wenden wir uns nun der Berechnung der Zeitableitung der Dichtemoden zu. Verwendet man lokale Dynamik, ergibt sich, wie in Abschnitt 1.9 gezeigt, der kinetische Koeffizient zu  $\Lambda(\mathbf{r}) = DN\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})$ . Dies bedeutet also, dass die Diffusionsgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_A(\mathbf{r})}{\partial t} &= DN \nabla [\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})\nabla \mu(\mathbf{r})] \\ &= DN\phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})\Delta \mu(\mathbf{r}) + DN[\nabla \phi_A(\mathbf{r})]\phi_B(\mathbf{r})\nabla \mu(\mathbf{r}) + DN\phi_A(\mathbf{r})[\nabla \phi_B(\mathbf{r})]\nabla \mu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Fourier-entwickelt werden muss. Nach längerer Rechnung erhält man:

$$\frac{\partial \phi_{A,i}}{\partial t} = DN \{ \Sigma_{ijkl} \phi_{A,j} \phi_{B,k} \mu_l + \Omega_{ijkl} \phi_{A,j} \phi_{B,k} \mu_l + \Omega_{ijkl} \phi_{B,j} \phi_{A,k} \mu_l \} \quad (2.22)$$

Die Matrizen  $\Sigma$  und  $\Omega$  sind durch

$$\Sigma_{ijkl} = -4\pi^2 \left( \frac{l_x^2}{L_x^2} + \frac{l_y^2}{L_y^2} + \frac{l_z^2}{L_z^2} \right) \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r} f_i(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) f_k(\mathbf{r}) f_l(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

und

$$\Omega_{ijkl} = \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r} f_i(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) [\nabla f_k(\mathbf{r})] [\nabla f_l(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

gegeben.

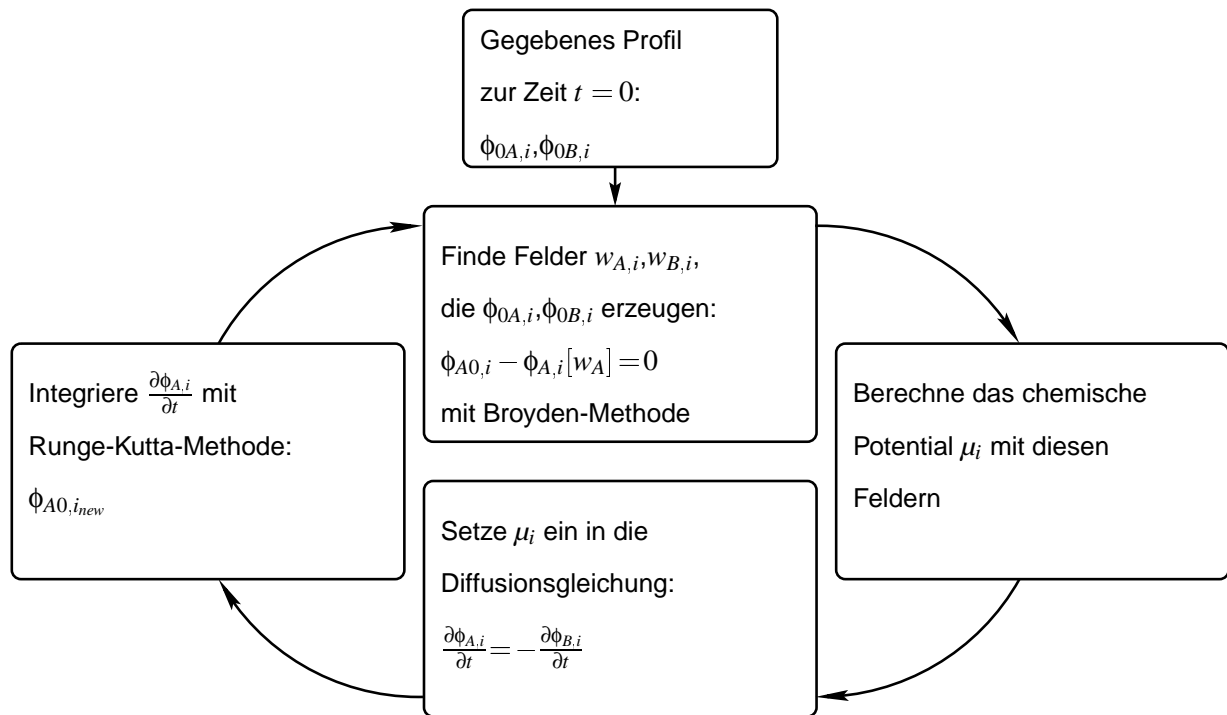


Abbildung 2.1: Veranschaulichung des Ablaufs der DSCFT

### 2.1.2 Durchführung der DSCFT

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die einzelnen Bestandteile, die zur DSCFT nötig sind, vorgestellt wurden, wird nun erklärt, wie man damit die Dynamik einer Polymermischung berechnet. Zuerst benötigt man die Fourier-Koeffizienten eines Anfangsprofils der Dichte  $\phi_{A0}(\mathbf{r})$  (bzw.  $\phi_{B0}(\mathbf{r}) = 1 - \phi_{A0}(\mathbf{r})$ ). Wie diese erzeugt werden, so dass anfängliche Fluktuationen berücksichtigt werden, wird in Abschnitt 3.1 erläutert. Danach müssen die dazugehörigen effektiven Felder  $w_A$  und  $w_B$ , die dieses Profil erzeugen, gefunden werden. Zuvor wurde gezeigt, wie bei bekanntem äußeren Feld, die zugehörigen Dichten  $\phi_A[w_A]$  berechnet werden können mit den Gleichungen aus Abschnitt 2.1.1. Diese Beziehung muss invertiert werden, was dem Lösen des Gleichungssystems

$$\phi_{A0,i} - \phi_{A,i}[w_A] = 0 \quad (2.25)$$

gleichkommt, wofür die Newton-Broyden-Methode [100] verwendet wird, welche eine Abwandlung der bekannteren Newton-Methode darstellt, jedoch gegenüber dieser weniger rechenaufwendig ist, aber in seltenen Fällen nicht so sicher konvergiert. Hierbei muss gegenüber der herkömmlichen Newton-Methode nicht bei jedem Konvergenzschritt die Jakobi-Matrix neu berechnet werden, sondern diese wird durch einfachere, weniger rechenintensive Regeln, die im Anhang A.1 aufgezeigt werden, erneuert. In verschiedenen Tests erwies sich diese Methode als erheblich effektiver als das reine Newton-Verfahren, da die Ersparnis an Rechenzeit die gelegentlich etwas schlechtere Konvergenz bei Weitem aufhob.

Nachdem auch die effektiven Felder numerisch berechnet wurden, werden sie zur Berechnung des chemischen Potentials  $\mu$  in Gleichung (2.4) eingesetzt. Das chemische Potential wird wiederum in Diffusionsgleichung (2.22) verwendet, um die zeitliche Ableitung der Dichte  $\partial\phi_A/\partial t$  ( $\partial\phi_B/\partial t = -\partial\phi_A/\partial t$ ) zu berechnen. Da hier mit vierdimensionalen Matrizen gerechnet werden muss, stellt dieser Teil den rechenaufwendigsten Teil der DSCFT dar. Die zeitliche Ableitung der Dichte  $\partial\phi_A/\partial t$  wird nun integriert, um das neue Dichteprofil nach einem kleinen diskreten Zeitschritt  $\Delta t$  zu finden. Um einen akzeptablen Kompromiss aus Rechenzeit und Genauigkeit bei der Zeitentwicklung der Dichten herzustellen, wird für diese Integration ein vereinfachtes Runge–Kutta–Verfahren verwendet, welches im Anhang A.2 vorgestellt wird.

Nachdem jetzt die neuen Dichten gefunden wurden, braucht man wieder die Felder, die diese erzeugen. Das heißt, man fährt wieder, wie oben beschrieben, mit dem Newton–Broyden–Verfahren fort, womit man die neuen Felder findet, die wiederum die Berechnung des neuen chemischen Potentials ermöglichen, und so weiter. In Abbildung 2.1 ist nochmals anschaulich dargestellt, wie man zu einer zeitlichen Entwicklung der Dichten kommt.

## 2.2 Die Methode der External Potential Dynamics

Die zuvor vorgestellte DSCFT–Methode benötigt eine Reduktion der Anzahl unabhängiger Variablen in der Zustandsumme, um die Diffusionsgleichung (1.78) verwenden zu können. Dafür wurde eine Sattelpunktapproximation in den Feldvariablen angewandt, die eine eindeutige Beziehung zwischen den äußeren Feldern und den Dichten liefert. Bei der *External Potential Dynamics* (EPD) Methode [97, 101] verfolgt man ein anderes Ziel: Man sucht nämlich nach einer Möglichkeit, die Dynamik der Polymermischung mit Hilfe einer Bewegungsgleichung für die äußeren Felder  $W_A$  und  $W_B$  zu beschreiben. Ausgangspunkt beim Auffinden einer solchen Gleichung ist die ursprüngliche kanonische Zustandsumme (1.44), die leicht umformuliert folgendermaßen lautet:

$$Z \sim \frac{1}{n_A!n_B!} \int \left( \prod_{i_A=1}^{n_A} \prod_{i_B=1}^{n_B} \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_B}] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{P}_B[\mathbf{r}_{i_B}] \right) \cdot \exp \left[ -\rho \int_V d^3\mathbf{r} \frac{\chi}{4} \{ (\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B)^2 - (\hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B)^2 \} \right] \delta(\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B - 1) \quad (2.26)$$

Durch eine Hubbard–Stratonovich–Transformation, siehe Gleichung (1.45), werden die Feldvariablen  $W = W_A - W_B$  und  $U = W_A + W_B$  eingeführt:

$$Z \sim \frac{1}{n_A!n_B!} \int \left( \prod_{i_A=1}^{n_A} \prod_{i_B=1}^{n_B} \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_B}] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{P}_B[\mathbf{r}_{i_B}] \right) \cdot \int \mathcal{D}U \mathcal{D}W \exp \left[ -\frac{\rho V \chi}{4} \right] \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{W}{2} (\hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B) + \frac{W^2}{4\chi N} \right\} \right] \cdot \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{U}{2} (\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B - 1) \right] \quad (2.27)$$

Dies definiert eine freie Energie  $G$ , die von den Hilfsvariablen  $U, W$  und den Einzelkettensummen  $Q_A$  und  $Q_B$  abhängt:

$$\frac{G[U, W]}{k_B T} = -\frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A[(U+W)/2]}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B[(U-W)/2]}{n_B} + \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \left[ \frac{W^2}{4\chi N} - \frac{1}{2} \left( U - \frac{\chi N}{2} \right) \right], \quad (2.28)$$

so dass für die Zustandsumme

$$Z \sim \int \mathcal{D}U \mathcal{D}W \exp[-G[U, W]/k_B T] \quad (2.29)$$

gilt.

Dieses Ergebnis hätte man auch erhalten, wenn man die Zustandsumme von Gleichung (1.46) als Ausgangspunkt verwendet hätte: Zuerst müsste man über eine der DichtevARIABLEN integrieren, was durch die  $\delta$ -Funktion sehr einfach ist. Die anschließende Integration über die andere DichtevARIABLE wird durch den Gauß'schen Charakter des Integrals begünstigt und liefert eben dieses Ergebnis.

Bisher wurden keine Näherungen verwendet, aber um einen Ausdruck für die freie Energie zu finden, der nur noch von einer Feldvariablen abhängt, wird eine Sattelpunktnäherung in  $U$  gemacht:

$$\left. \frac{\delta G[U, W]}{\delta U} \right|_{U^*} = 0 \quad : \quad \phi_A^*(\mathbf{r}) + \phi_B^*(\mathbf{r}) = 1 \quad (2.30)$$

$\phi_A^*$  ist gemäß Gleichung (1.49) durch  $\phi_A^*(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \frac{\partial Q_A}{\partial W_A}$  definiert.  $\phi_B^*$  wird analog definiert, siehe Gleichung (1.50). Im Gleichgewicht ist die Variable  $U = W_A + W_B$  direkt an die Gesamtdichte  $\phi_A + \phi_B$  gekoppelt, welche für eine inkompressible Mischung konstant ist. Deswegen darf angenommen werden, dass diese Näherung die Beschreibung des Systems nur wenig beeinflusst. Dieser Punkt wird aber in Abschnitt 2.3.1 bei der Analyse von Fluktuationen im System näher erörtert.

Ersetzt man in Gleichung (2.28)  $U$  mit dem  $U^*[W]$ , welches die Sattelpunktnäherung erfüllt, erhält man einen Ausdruck für die freie Energie, der nur noch von der Feldvariablen  $W$  abhängt:

$$\frac{G[W(\mathbf{r})]}{k_B T} = -\frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A[(U^*+W)/2]}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B[(U^*-W)/2]}{n_B} - \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \left[ \frac{W^2}{4\chi N} - \frac{1}{2} \left( U^* - \frac{\chi N}{2} \right) \right] \quad (2.31)$$

Die Addition einer Konstanten  $\xi$  zu  $U^*$  liefert keinen Unterschied im Betrag von  $G[W(\mathbf{r})]$ , so dass man ein neues  $U_{neu}^* = U^* + \xi$  wählen kann, mit dem  $\int_V d^3 \mathbf{r} U_{neu}^* = 0$  gilt, was zu einer weiteren Vereinfachung des Ausdrucks für die freie Energie führt:

$$\frac{G[W(\mathbf{r})]}{k_B T} = \frac{\rho V \chi}{4} + \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \frac{W^2}{4\chi N} - \frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A[(U^*+W)/2]}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B[(U^*-W)/2]}{n_B} \quad (2.32)$$

Nachdem jegliche Abhängigkeit der freien Energie von anderen Variablen entfallen ist, ist die Variable  $W$  als *neuer* Ordnungsparameter des Systems übrig geblieben.

Beschreibt man ein System mit Hilfe der Dichten, ist es offensichtlich, dass das System durch die Inkompressibilitätsbedingung einen erhaltenen Ordnungsparameter besitzt. Aus den Gleichgewichtsbedingungen (1.51) und (1.52) folgt für den Ordnungsparameter  $W$  im Gleichgewicht:

$$w = w_A - w_B = \chi N(\phi_B - \phi_A) = -2\chi N m \quad (2.33)$$

Da  $m = (\phi_A - \phi_B)/2$  ein erhaltener Ordnungsparameter ist, kann  $W$  durch diese eindeutige Beziehung auch als erhaltener Ordnungsparameter identifiziert werden. Gemäß der von Hohenberg und Halperin [102] eingeführten Klassifizierung wird also die Dynamik des Ordnungsparameters  $W$  durch die Dynamik eines Modell B Systems bestimmt:

$$\frac{\partial W(\mathbf{r})}{\partial t} = \nabla_{\mathbf{r}} \int_V \Lambda_W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \mu_W(\mathbf{r}') + \eta(\mathbf{r}, t), \quad (2.34)$$

wobei das chemische Potential  $\mu_W$  wieder durch die Funktionalableitung der freien Energie nach dem Ordnungsparameter gegeben ist:

$$\mu_W(\mathbf{r}) = \frac{\delta G[W(\mathbf{r})]}{\delta W(\mathbf{r})} = \frac{1}{N2\chi N} \{W + \chi N[\phi_A^*(\mathbf{r}) - \phi_B^*(\mathbf{r})]\} \quad (2.35)$$

Fourier–transformiert nimmt die Diffusionsgleichung diese einfache Form an:

$$\frac{\partial W(q)}{\partial t} = -\Lambda_W(q) q^2 \frac{1}{2N\chi N} \{W(q) + \chi N[\phi_A^*(q) - \phi_B^*(q)]\} + \eta_q \quad (2.36)$$

$\eta$  repräsentiert wieder die zufälligen Fluktuationen, die bei diffusiven Prozessen vorhanden sind. Sie gehorchen dem Fluktuations–Dissipations–Theorem von Gleichung (1.81). Diese Diffusionsgleichung ist die wesentliche Gleichung für die EPD–Methode.

Es ist also gelungen, eine Möglichkeit zu finden, wie man die Dynamik einer Polymermischung durch die zeitliche Entwicklung der äußeren Felder beschreiben kann. Die Methode führt zum richtigen physikalischen Gleichgewicht, aber die Frage bleibt, ob die damit erzeugte Dynamik einer tatsächlichen physikalischen Dynamik überhaupt entsprechen kann und wie man den kinetischen Faktor  $\Lambda_W$  zu modellieren hat, um eine solche Dynamik nachzubilden. Maurits et al. [97] entwickelten auf andere Art und Weise eine zu Gleichung (2.36) ähnliche Bewegungsgleichung. Ihre Herleitung dieser Bewegungsgleichung, die im Folgenden vorgeführt wird, zeigt, dass die Wahl eines konstanten Onsager–Koeffizienten gerade die kollektive Dynamik von Polymeren, die der Rouse’schen Dynamik gehorchen, nachbildet:

Um zur Methode der DSCFT zu gelangen, war es nötig eine Relation zwischen den Dichtevariablen und den Feldvariablen herzustellen. Dies wurde erreicht, indem man eine Sattelpunktnäherung für die Feldvariablen in der Zustandsumme (1.46) anwandte, die dann die Möglichkeit gab, die freie Energie nur in Abhängigkeit der Dichten auszudrücken. Wir entschieden uns also für eine Beschreibung des Systems mittels Dichtevariablen. Da die Beziehung zwischen

der Dichte und den Feldern nach der Sattelpunktnäherung bijektiv ist, wäre die analoge Beschreibung des Systems durch die Feldvariablen alleine auch denkbar. Die Diffusionsgleichung für eine Dichtekomponente des Systems lautet mit Rouse'schem Onsager-Koeffizienten:

$$\frac{\partial \phi_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla_{\mathbf{r}} \int_V P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \mu_A(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (2.37)$$

Die Paarkorrelationsfunktion  $P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  drückt wiederum die Änderung  $\delta \phi_A$  der Dichte am Ort  $\mathbf{r}$  aus, wenn das äußere Feld am Ort  $\mathbf{r}'$  um  $\delta w_A$  verändert wird, so dass

$$\frac{\delta \phi_A(\mathbf{r})}{\delta w_A(\mathbf{r}')} = -\frac{\bar{\phi}_A}{N} P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.38)$$

gilt. Um nun das System mit Hilfe der äußeren Felder zu beschreiben, muss die Zeitableitung der Dichte gemäß der Kettenregel transformiert werden:

$$\frac{\partial \phi_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \int \frac{\delta \phi_A(\mathbf{r}, t)}{\delta w_A(\mathbf{r}', t)} \frac{\partial w_A(\mathbf{r}', t)}{\partial t} d^3 \mathbf{r}' = -\frac{\bar{\phi}_A}{N} \int P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial w_A(\mathbf{r}', t)}{\partial t} d^3 \mathbf{r}' \quad (2.39)$$

Verknüpft man diese Gleichung mit der Diffusionsgleichung (2.37) erhält man:

$$-\frac{\bar{\phi}_A}{N} \int P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial w_A(\mathbf{r}', t)}{\partial t} d^3 \mathbf{r}' = D \frac{\bar{\phi}_A}{N} \nabla \int_V P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \mu_A(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (2.40)$$

Die Ausnutzung der Näherung

$$\nabla_{\mathbf{r}} P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cong -\nabla_{\mathbf{r}'} P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.41)$$

führt zu diesem Ausdruck:

$$-\int_V P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial w_A(\mathbf{r}', t)}{\partial t} d^3 \mathbf{r}' = D \int_V P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \mu_A(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}', \quad (2.42)$$

der wiederum äquivalent ist mit folgender Bewegungsgleichung für die äußeren Felder:

$$\frac{\partial w_A}{\partial t} = -D \nabla^2 \mu_A \quad (2.43)$$

Näherung (2.41) ist offensichtlich exakt, wenn man ein homogenes System betrachtet, da die Paarkorrelationsfunktion in diesem Fall nur eine Funktion des Abstands  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  zwischen zwei Punkten ist. Geht man im inhomogenen Fall davon aus, dass die Orte  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  in zwei verschiedenen Phasen liegen und nicht auf der Grenzfläche, haben  $\nabla_{\mathbf{r}} P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  und  $\nabla_{\mathbf{r}'} P_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  unterschiedliche Vorzeichen, wenn sich auch die Absolutbeträge durchaus unterscheiden können. Aus diesem Grund ist diese Näherung gerechtfertigt und stellt eine bessere Näherung dar als die Verwendung der Paarkorrelationsfunktion des homogenen Systems, wie sie bei der DSCFT-Methode zur Berücksichtigung Rouse'scher Dynamik aus rechentechnischen Gründen nötig ist.

replacements

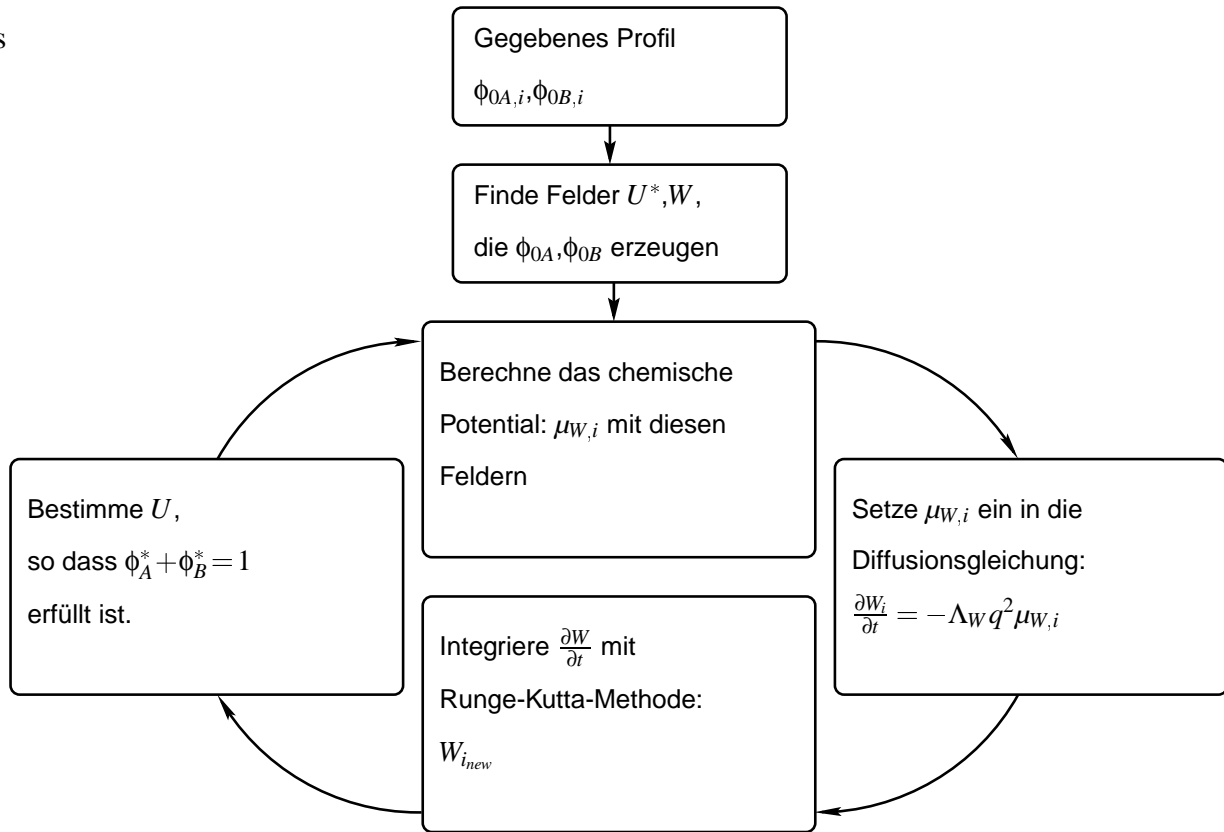


Abbildung 2.2: Schematischer Ablauf der numerischen EPD-Berechnungen

Wegen der Inkompressibilitätsbedingung sind die chemischen Potentiale  $\mu_A$  und  $\mu_B$  nicht unabhängig voneinander. Das einzige unabhängige chemische Potential ist  $\mu = \mu_A - \mu_B$ , so dass die Bewegungsgleichung für das äußere Feld in dem Fall

$$\frac{\partial w_A}{\partial t} - \frac{\partial w_B}{\partial t} = -D\nabla^2 \mu \quad (2.44)$$

lautet. Vergleicht man diese Gleichung mit der zuvor aus der SCFT hergeleiteten Diffusionsgleichung (2.34) sieht man also, dass die Wahl eines konstanten kinetischen Faktors in Gleichung (2.34) mit dem Wert

$$\Lambda_{W,EPD} = -2\chi ND \quad (2.45)$$

näherungsweise die physikalische Dynamik wiedergibt, wie sie in Gleichung (1.83) gegeben ist für eine Polymermischung, in der die Ketten Rouse'scher Dynamik unterliegen.

### 2.2.1 Realisierung und Durchführung der EPD-Methode

Zur Realisierung der EPD-Methode wird, wie zuvor eine Fourier-Entwicklung aller räumlich abhängigen Variablen verwendet, wobei der Satz Basisfunktionen von Gleichung (2.5) wieder



verwendet wird. Anfänglich muss man die zugehörigen Felder zu einem gegebenen Dichteprofil  $\phi_{A0}$  auffinden. Da das System im Rahmen der EPD-Methode nur durch das äußere Feld  $W$  beschrieben wird, muss man sich überlegen, wie man aus diesem Feld die Dichten zu berechnen hat. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste umfasst die analoge Vorgehensweise wie bei der DSCFT-Methode: Um einen Zusammenhang zwischen Dichte- und Feldvariablen zu erhalten, wird eine Sattelpunktnäherung in den Feldern verwendet und die Dichte wird in der Zeit integriert. Für die EPD-Methode, bei der das äußere Feld in der Zeit propagiert wird, hieße das, dass man eine Sattelpunktnäherung in der Dichte durchführen sollte, um zu dem gewünschten Zusammenhang zwischen Dichten und Feldern zu gelangen. Mit folgendem Ausdruck ließe sich dann die Dichte aus dem Feld berechnen:

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} - \frac{W(\mathbf{r})}{2\chi N} \quad \phi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} + \frac{W(\mathbf{r})}{2\chi N} \quad (2.46)$$

Die andere Möglichkeit besteht darin, die Dichte genauso wie bei der DSCFT-Methode aus den Feldern zu berechnen. Dies bedeutet, dass man das in Gleichung (2.30) definierte  $\phi_A^*$  bzw.  $\phi_B^*$  gleichsetzt mit den physikalischen Dichten:

$$\phi_A = -\frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \frac{\partial Q_A}{\partial W_A} \quad \phi_B = -\frac{\bar{\phi}_B V}{Q_B} \frac{\partial Q_B}{\partial W_B} \quad (2.47)$$

Hierfür würde man die gleichen Methoden wie bei der DSCFT verwenden, indem man das Gleichungssystem  $\phi_{A0,\mathbf{i}} - \phi_{A,\mathbf{i}}^*[U^*, W] = 0$  mit Hilfe der Newton-Broyden-Methode löst. Diese Definition gibt im Gleichgewicht die mittlere thermodynamische Dichte einer Polymerkette in einem äußeren Feld  $W_A$  bzw.  $W_B$  an, weshalb diese Definition möglicherweise als die anschaulichere angesehen werden kann. Welchen Einfluss die jeweils gewählte Methode auf die Ergebnisse hat, wird in den Abschnitten 3.4 und 4.3.3 aufgezeigt.

Nach Auffinden der anfänglichen Felder kann mit der eigentlichen EPD-Berechnung begonnen werden. Mit dem Feld  $W$  wird das chemische Potential  $\mu_W$  anhand von Gleichung (2.35) berechnet. Das chemische Potential wird in die Diffusionsgleichung (2.34) eingesetzt, die nach der Fourier-Entwicklung diese einfache Form hat:

$$\frac{\partial W_{\mathbf{i}}}{\partial t} = 4\pi^2 D \left( \frac{i_x^2}{L_x^2} + \frac{i_y^2}{L_y^2} + \frac{i_z^2}{L_z^2} \right) \mu_{\mathbf{i}} \quad (2.48)$$

Die zeitliche Ableitung  $\partial W / \partial t$  des Feldes kann nun wieder mit einem vereinfachten Runge-Kutta Verfahren integriert werden, so dass man das neue Feld  $W$  nach dem diskreten Zeitschritt  $\Delta t$  gefunden hat. Nun muss die zweite unabhängige Feldvariable  $U$  mit Hilfe der Newton-Broyden-Methode gefunden werden. Hierfür wird das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \phi_{A,\mathbf{0}}^*[W, U^*] + \phi_{B,\mathbf{0}}^*[W, U^*] - 1 &= 0 \\ \phi_{A,\mathbf{i}}^*[W, U^*] + \phi_{B,\mathbf{i}}^*[W, U^*] &= 0 \quad \text{für } \mathbf{i} \neq \mathbf{0} \end{aligned} \quad (2.49)$$

gelöst. Da die Definition von  $\phi_A^*$  und  $\phi_B^*$  genau der Dichte im Gleichgewicht entspricht, kann zu ihrer Berechnung der gleiche Formalismus, der durch Gleichungen (2.17), (2.18) und (2.19) gegeben ist, wie bei der DSCFT verwendet werden. Nachdem das neue  $W$  und die neuen  $\phi_A^*$  und  $\phi_B^*$

bekannt sind, kann das neue chemische Potential  $\mu_W$  berechnet werden, welches wiederum in die Diffusionsgleichung (2.48) eingesetzt wird, womit die ganze Prozedur wieder von vorne anfängt. In Abbildung 2.2 ist der ganze Ablauf der EPD-Methode nochmals anschaulich dargestellt.

Davon abgesehen, dass diese Methode automatisch Rouse'sche Dynamik berücksichtigt und somit die physikalischere kollektive Dynamik modelliert, hat die EPD-Methode weitere Vorzüge. Betrachtet man das Gleichungssystem (2.25), welches bei der DSCFT durch das Newton-Broyden-Verfahren gelöst werden muss, und das für die EPD-Methode relevante Gleichungssystem (2.49), fällt auf, dass die Anzahl zu lösender Gleichungen bei letzterem nur halb so groß ist wie bei ersterem. Dies führt offensichtlich zu einer wesentlichen Verkürzung des rechnerischen Aufwands. Das ist jedoch nicht der hauptsächliche Grund, warum die EPD-Methode schneller ist und einen geringeren Speicherbedarf hat als die DSCFT-Methode. Betrachtet man nämlich die DSCFT-Diffusionsgleichung in der Fourier-Darstellung von Gleichung (2.22), stellt man fest, dass zur Berechnung der zeitlichen Ableitung der Dichtekomponenten zwei vierdimensionale Matrizen benötigt werden. Dieser Teil der DSCFT hat sich mit bis zu 90% der Rechenzeit als der zeit- und ressourcenintensivste bei der Berechnung der dynamischen Entwicklung des Systems herausgestellt. Betrachtet man hingegen die einfache Diffusionsgleichung (2.36) der EPD-Methode mit dem konstanten Onsager-Koeffizienten, wird klar, warum die numerischen EPD-Rechnungen bis zu einer Größenordnung schneller waren als die entsprechenden DSCFT-Berechnungen.

### 2.3 Berücksichtigung zufälliger Fluktuationen in den numerischen Berechnungen

Es gibt zwar einige Phänomene, wie zum Beispiel das Wachstum der Dichtemoden bei sehr früher spinodaler Entmischung, bei denen man nur einen geringen Einfluss der zufälligen Fluktuationen erwartet [103], aber zu einer vollständigeren Beschreibung der Dynamik eines Systems ist die Berücksichtigung von Fluktuationen unerlässlich. Formell werden diese in den Diffusionsgleichungen für die DSCFT- und die EPD-Methode durch die Addition einer zufälligen Kraft  $\eta$  berücksichtigt, die über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit dem Onsager-Koeffizienten verknüpft ist, wie bereits in Gleichungen (1.80) und (1.81) gezeigt wurde. In den numerischen Kalkulationen wird die zeitliche Ableitung der Dichte  $\partial\phi_A/\partial t$  bzw. des Feldes  $\partial W/\partial t$  durch diskrete Zeitintervalle  $\Delta t$ , deren Länge anhand des Runge-Kutta-Verfahrens bestimmt wird, integriert. Man verwendet zum Beispiel bei der DSCFT die Gleichung:

$$\phi_{A,q}(t + \Delta t) = \phi_{A,q}(t) + \Delta t \Lambda(q) q^2 \mu_q + \eta_q(\Delta t), \quad (2.50)$$

um die neuen Dichtemoden nach dem Zeitintervall  $\Delta t$  zu bestimmen.  $\eta_q(\Delta t)$  repräsentiert gerade die zufälligen Fluktuationen. Um das Fluktuations-Dissipations-Theorem zu erfüllen, muss man  $\eta_q(\Delta t)$  folgendermaßen wählen [104, 105]:

$$f_q(\Delta t) = \sqrt{2\Lambda(q)q^2\sqrt{\Delta t}} r \quad (2.51)$$

$r$  ist eine Zufallszahl mit den Eigenschaften  $\langle r \rangle = 0$ ,  $\langle r^2 \rangle = 1$ .

Bei der EPD–Methode wendet man ebenso diesen Ausdruck für die zufälligen Fluktuationen an. Hierbei stellt sich jedoch die Frage, wie die resultierenden Fluktuationen des eigentlich unphysikalischen Feldes  $W$  mit den physikalischen Fluktuationen der Dichte  $\Phi_A$ ,  $\Phi_B$  in Verbindung stehen. Im folgenden Abschnitt sollen eben diese Relationen aufgezeigt werden.

### 2.3.1 Interpretation der Feldfluktuationen bei der EPD–Methode

Um einen Zusammenhang zwischen den Feld– und Dichtefluktuationen herzustellen, muss der Mittelwert des ersten und zweiten Moments der mikroskopischen Dichten  $\hat{\phi}_A$  bzw.  $\hat{\phi}_B$  berechnet werden. Dabei muss aber bedacht werden, dass die Mittelwerte, die die EPD–Methode liefert, nur näherungsweise stimmen, da sie nach der Sattelpunktnäherung in  $U$  gebildet werden. Diese Mittelwerte werden im Folgenden mit  $\langle \rangle_{\text{EPD}}$  gekennzeichnet. Erst der Vergleich dieser Mittelwerte mit den Mittelwerten, die man ohne die Sattelpunktnäherung berechnet (Nur durch  $\langle \rangle$  gekennzeichnet.), gibt Aufschluss darüber, inwiefern die Sattelpunktnäherung gerechtfertigt ist und wie Feld– und Dichtemittelwerte zueinander in Beziehung zu stellen sind.

Um den Mittelwert des Unterschiedes der mikroskopischen Dichten *nach* der Sattelpunktnäherung zu berechnen, wird die Näherung in der Zustandsumme von Gleichung (2.27) durchgeführt und anschließend ein lokales Austauschpotential  $\Delta\mu$  eingeführt, welches an  $\hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B$  koppelt:

$$\begin{aligned} \tilde{Z}[\Delta\mu] &\sim \frac{1}{n_A!n_B!} \int \left( \prod_{i_A=1}^{n_A} \prod_{i_B=1}^{n_B} \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_B}] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{P}_B[\mathbf{r}_{i_B}] \right) \cdot \\ &\cdot \int \mathcal{D}W \exp \left[ -\frac{\rho V \chi}{4} \right] \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{W}{2} (\hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B) + \frac{W^2}{4\chi N} \right\} \right] \cdot \\ &\cdot \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{U^*[W]}{2} (\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B - 1) \right] \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{\Delta\mu}{2} (\hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B) \right\} \right] \\ &\sim \int \mathcal{D}W \exp \left[ -\tilde{G}[W, \Delta\mu] \right] \end{aligned} \quad (2.52)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{G}[W, \Delta\mu] &= \frac{\rho V \chi}{4} + \frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{W^2}{4\chi N} \\ &\quad - \frac{\bar{\Phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A[(U^* + W + \Delta\mu)/2]}{n_A} - \frac{\bar{\Phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B[(U^* - W - \Delta\mu)/2]}{n_B} \end{aligned} \quad (2.53)$$

und  $\int_V d^3\mathbf{r} U^* = 0$  (siehe Abschnitt 2.2). Die thermodynamischen Mittelwerte lassen sich nun

durch Funktionalableitungen berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{2N} \langle \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \rangle_{\text{EPD}} &= -\frac{1}{\tilde{Z}[\Delta\mu]} \frac{\delta \tilde{Z}[\Delta\mu]}{\delta \Delta\mu(\mathbf{r})} \Big|_{\Delta\mu=0} \\ \Rightarrow \langle \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \rangle_{\text{EPD}} &= \langle \phi_A^*(\mathbf{r}) - \phi_B^*(\mathbf{r}) \rangle \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\rho}{2N}\right)^2 \langle [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r})][\hat{\phi}_A(\mathbf{r}') - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}')] \rangle_{\text{EPD}} &= \frac{1}{\tilde{Z}[\Delta\mu]} \frac{\delta^2 \tilde{Z}[\Delta\mu]}{\delta \Delta\mu(\mathbf{r}) \delta \Delta\mu(\mathbf{r}')} \Big|_{\Delta\mu=0} \\ \Rightarrow \langle [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r})][\hat{\phi}_A(\mathbf{r}') - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}')] \rangle_{\text{EPD}} &= \langle [\phi_A^*(\mathbf{r}) - \phi_B^*(\mathbf{r})][\phi_A^*(\mathbf{r}') - \phi_B^*(\mathbf{r}')] \rangle - \\ &\quad - \frac{N}{\rho} \left\langle \frac{\delta \phi_A^*(\mathbf{r})}{\delta W_A(\mathbf{r}')} + \frac{\delta \phi_B^*(\mathbf{r})}{\delta W_B(\mathbf{r}')} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.55)$$

Der Mittelwert und die Fluktuationen der Gesamtdichte lassen sich auf analoge Art und Weise berechnen:

$$\begin{aligned} \tilde{Z}[\mu] &\sim \frac{1}{n_A! n_B!} \int \left( \prod_{i_A=1}^{n_A} \prod_{i_B=1}^{n_B} \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_B}] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{P}_B[\mathbf{r}_{i_B}] \right) \cdot \\ &\quad \cdot \int \mathcal{D}W \exp \left[ -\frac{\rho V \chi}{4} \right] \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{W}{2} (\hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B) + \frac{W^2}{4\chi N} \right\} \right] \cdot \\ &\quad \cdot \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{U^*[W]}{2} (\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B - 1) \right] \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{\mu}{2} (\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B) \right\} \right] \\ &\sim \int \mathcal{D}W \exp [-\tilde{G}[W, \mu]] \end{aligned} \quad (2.56)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{G}[W, \mu] &= \frac{\rho V \chi}{4} + \frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{W^2}{4\chi N} - \\ &\quad - \frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N_A} \ln \frac{Q_A[(U^* + W + \mu)/2]}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N_B} \ln \frac{Q_B[(U^* - W + \mu)/2]}{n_B} \end{aligned} \quad (2.57)$$

und  $\int_V d^3\mathbf{r} U^* = 0$ . Für die Mittelwerte gilt dem entsprechend:

$$\begin{aligned} -\frac{\rho}{2N} \langle \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \rangle_{\text{EPD}} &= \frac{1}{\tilde{Z}[\mu]} \frac{\delta \tilde{Z}[\mu]}{\delta \mu(\mathbf{r})} \Big|_{\mu=0} \\ \Rightarrow \langle \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \rangle_{\text{EPD}} &= \langle \phi_A^*(\mathbf{r}) + \phi_B^*(\mathbf{r}) \rangle = 1 \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\rho}{2N}\right)^2 \langle [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r})][\hat{\phi}_A(\mathbf{r}') + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}')] \rangle_{\text{EPD}} &= \frac{1}{\tilde{Z}[\mu]} \frac{\delta^2 \tilde{Z}[\mu]}{\delta \mu(\mathbf{r}) \delta \mu(\mathbf{r}')} \Big|_{\mu=0} \\ \Rightarrow \langle [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r})][\hat{\phi}_A(\mathbf{r}') + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}')] \rangle_{\text{EPD}} &= 1 - \frac{N}{\rho} \left\langle \frac{\delta \phi_A^*(\mathbf{r})}{\delta W_A(\mathbf{r}')} + \frac{\delta \phi_B^*(\mathbf{r})}{\delta W_B(\mathbf{r}')} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.59)$$

Da man durch die Sattelpunktnäherung Fluktuationen unterdrückt, erwartet man, dass diese Mittelwerte fehlerbehaftet sind, wie man auch anhand von Gleichung (2.58) und (2.59) erkennt: *Im*

*Mittel* wird die Inkompressibilitätsbedingung erfüllt; die EPD–Methode kann aber zu Fluktuationen in der Gesamtdichte führen. In Anhang B wird gezeigt, wie sich die Auswertung von Gleichung (2.55) im Rahmen einer RPA vom bekannten RPA–Strukturfaktor (1.42) unterscheidet.

Anstelle die Mittelwerte nach der Sattelpunktnäherung auszuwerten, können auch die *exakten* Mittelwerte berechnet werden. Dazu führt man in Gleichung (2.29) ähnlich wie zuvor ein lokales Austauschpotential  $\Delta\mu$  ein. Nach der Variablensubstitution  $W + \Delta\mu \rightarrow W$  im Integral erhält man diesen neuen Ausdruck für die freie Energie:

$$\tilde{G}[U, W, \Delta\mu] = G[U, W] - \frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \frac{-\Delta\mu^2 + 2\Delta\mu W}{4\chi N} \quad (2.60)$$

Damit lassen sich die exakten Mittelwerte der mikroskopischen Dichten ableiten:

$$\langle \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{1}{\chi N} \langle W(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.61)$$

$$\langle [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r})][\hat{\phi}_A(\mathbf{r}') - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}')] \rangle = \frac{-2\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho\chi} + \frac{1}{(\chi N)^2} \langle W(\mathbf{r})W(\mathbf{r}') \rangle \quad (2.62)$$

Man erwartet, dass die Sattelpunktnäherung in  $U$  gültig ist, sofern sich  $G[U, W]$  als parabelförmig in  $U - U^*$  erweist. In diesem Fall werden die Fluktuationen in  $W$  nur schwach durch die Näherung beeinflusst, so dass man davon ausgehen kann, dass die in der EPD–Berechnung vorgebrachten Fluktuationen von  $W$  durchaus mit den exakten vergleichbar sind, so dass man in Gleichung (2.62) die Näherung  $\langle W(\mathbf{r})W(\mathbf{r}') \rangle \approx \langle W(\mathbf{r})W(\mathbf{r}') \rangle_{\text{EPD}}$  verwenden darf. In Anhang B wird auch gezeigt, dass die Fluktuationen von  $W$  im Rahmen einer RPA durch die Sattelpunktnäherung in  $U$  nicht beeinflusst wird.

Da bei den konkreten Berechnungen Fourier–Reihen verwendet werden, wird in den numerischen Rechnungen der folgende Fourier–transformierte Zusammenhang zwischen Feld– und Dichtemittelwerten benutzt:

$$\langle \phi_A(q) - \phi_B(q) \rangle = -\frac{1}{\chi N} \langle W(q) \rangle_{\text{EPD}} \quad (2.63)$$

$$\langle |\phi_A(q) - \phi_B(q)|^2 \rangle = -\frac{2}{\rho V \chi} + \frac{1}{(\chi N)^2} \langle |W(q)|^2 \rangle_{\text{EPD}} \quad (2.64)$$

In Abschnitt 3.7.2 wird gezeigt, dass der lineare Zusammenhang zwischen  $\langle |\phi_A(q) - \phi_B(q)|^2 \rangle$  und  $\langle |W(q)|^2 \rangle$  in den DSCFT– und EPD–Berechnungen gewährleistet ist.



# Kapitel 3

## Spinodale Entmischung einer Polymermischung im Bulk

Um spinodale Entmischung im Rahmen der dynamischen Mean-Field-Theorie zu untersuchen, muss ein anfängliches Dichteprofil der homogenen Polymermischung erzeugt werden. Auch eine homogene Mischung unterliegt, wie bereits in Abschnitt 1.6.2 gesehen, zufälligen Konzentrationsfluktuationen. Wie man eine solche zufällige Anfangskonfiguration erzeugen kann, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

### 3.1 Erzeugung der Anfangskonfigurationen

Ausgangspunkt zur Erzeugung einer Anfangskonfiguration ist das de Gennes-Flory-Huggins freie Energiefunktional, wie es in Gleichung (1.69) angegeben ist. Geht man aus von einer kleinen Abweichung der Dichte von ihrem Mittelwert  $\phi_A = \bar{\phi}_A + \delta\phi$ , was in einer homogenen Mischung der Fall ist, darf die freie Energie um  $\bar{\phi}_A$  entwickelt werden, so dass für eine symmetrische Mischung mit  $\bar{\phi}_A = 1/2$

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B T} = \text{const.} + \rho \int_V d^3 \mathbf{r} \left\{ (\chi_c - \chi) (\delta\phi(\mathbf{r}))^2 + \frac{b^2}{9} (\nabla \delta\phi(\mathbf{r}))^2 \right\} \quad (3.1)$$

gilt mit dem kritischen Flory-Huggins-Parameter  $\chi_c = 2/N$ . Unter Verwendung der Fourier-Entwicklung von Gleichung (2.5) gilt für  $\delta\phi$ :

$$\delta\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{0}} \phi_{\mathbf{i}} f_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

so dass sich die freie Energie Fourier-entwickelt schreiben lässt:

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B T} = \text{const.} + \rho V \sum_{\mathbf{i} \neq \mathbf{0}} \left( \chi_c - \chi + \frac{b^2}{9} \mathbf{q}_{\mathbf{i}}^2 \right) \phi_{\mathbf{i}}^2 \quad (3.3)$$

mit dem zu  $\mathbf{i}$  gehörigen Wellenvektor  $\mathbf{q}_{\mathbf{i}} = 2\pi(i_x/L_x, i_y/L_y, i_z/L_z)$ . Setzt man diese freie Energie in die Zustandsumme  $Z \sim \int (\prod_{\mathbf{i} \neq \mathbf{0}} \mathcal{D}[\phi_{\mathbf{i}}]) \exp[-\mathcal{F}/k_B T]$  ein, stellt man fest, dass der Integrand

faktoriisiert, da im Exponenten eine Summe auftritt. Die Zustandsumme lässt sich dann folgendermaßen ausdrücken:

$$Z \sim \int \prod_{\mathbf{i} \neq 0} \left\{ \mathcal{D}[\phi_{\mathbf{i}}] \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma_{\mathbf{i}}^2} \phi_{\mathbf{i}}^2 \right] \right\} = \prod_{\mathbf{i} \neq 0} \left\{ \int \mathcal{D}[\phi_{\mathbf{i}}] \exp \left[ -\frac{1}{2\sigma_{\mathbf{i}}^2} \phi_{\mathbf{i}}^2 \right] \right\} \quad (3.4)$$

mit den Standardabweichungen

$$\sigma_{\mathbf{i}}^2 = \left[ 2\rho V \left( \chi_c - \chi + \frac{b^2}{9} \mathbf{q}_{\mathbf{i}}^2 \right) \right]^{-1} \quad (3.5)$$

Die einzelnen Dichtekomponenten können also näherungsweise als Gauß-verteilt angenommen werden, so dass man mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators gerade die einzelnen Komponenten des anfänglichen Dichteprofiles erzeugen kann.

Selbstverständlich kann eine Anfangskonfiguration auch erzeugt werden, indem man EPD- oder DSCFT-Berechnungen mit zufälligen Fluktuationen für das homogene System durchführt und nach Erreichen der Äquilibration eine beliebige Konfiguration auswählt. Diese Methode ist allerdings für dreidimensionale Systeme sehr ineffektiv, da die Äquilibration zu lange dauern würde. Deshalb wurde diese Methode nur für eindimensionale Berechnungen angewandt.

## 3.2 Wahl der Systemparameter

Spinodale Entmischung wird im Wesentlichen durch drei Längenskalen bestimmt: die Breite  $w$  der Grenzfläche zwischen den zwei entmischten Phasen im Gleichgewicht, die Wellenlänge  $\lambda_c = 2\pi/q_c$ , die der kleinsten Wellenlänge einer anwachsenden Dichtemode entspricht, und die Systemlänge  $L$ . Um erfolgreiche Berechnungen durchzuführen, müssen verschiedene Bedingungen an diese Längen gestellt werden, die im Folgenden aufgezählt werden:

- Polymere werden im Rahmen der SCFT mit Hilfe Gauß'scher Ketten beschrieben. Damit diese Beschreibung ihre Gültigkeit behält, darf die Breite der Grenzfläche  $w$  nicht kleiner als die Segmentlänge  $b$  werden.
- Je größer das Verhältnis  $w/L$  zwischen der Grenzflächenbreite und der Systemlänge ist, desto weniger Basisfunktionen werden zur ausreichenden Beschreibung des Systems benötigt.
- Da sich in einem System, in dem spinodale Entmischung stattfindet, Domänen mit Ausdehnungen in der Größenordnung von  $\lambda_c$  ausbilden, muss die Breite  $w$  der Grenzflächen zwischen diesen Domänen bedeutend kleiner als die Größe der Domänen sein.
- Um die Wellenlängenabhängigkeit der spinodalen Entmischung ausreichend untersuchen zu können, muss  $\lambda_c$  wesentlich kleiner als die Systemlänge  $L$  sein.



- Mit der in Gleichung (2.5) angegebenen Wahl der Basisfunktionen, werden im Gleichgewicht zwei Grenzflächen ausgebildet. Die Länge des Systems, d.h. der Abstand zwischen den Grenzflächen, muss so groß gewählt werden, dass diese nicht miteinander wechselwirken, da sonst Ergebnisse verfälscht würden. Als erste Abschätzung sei die Systemgröße ungefähr das 10– bis 12–fache der Grenzflächenbreite:  $L \approx 12w$ .

Zusammenfassend muss also für eine erfolgreiche Untersuchung spinodaler Entmischung die Bedingung

$$b \ll w \ll \lambda_c \ll L \approx 12w \quad (3.6)$$

erfüllt sein, was zu einer Abschätzung für den zu wählenden Flory–Huggins–Parameter  $\chi N$  führt. Die Breite der Grenzfläche kann näherungsweise aus dem Dichteprofil  $\phi(x)$  mit

$$w = \left. \frac{(\phi_{\text{coex}}^{(1)} - \phi_{\text{coex}}^{(2)})}{\partial\phi(x)/\partial x} \right|_{x=0} \quad (3.7)$$

angegeben werden, wobei die Mitte der Grenzfläche bei  $x = 0$  ist. Verwendet man das Dichteprofil, welches mit Hilfe der SCFT in Referenz [28], siehe Abschnitt 1.8.1, gefunden wurde und die Wellenlänge  $\lambda_c$  von Gleichung (1.92), die sich aus der linearisierten Cahn–Hilliard–Cook Theorie ableitet, ergibt sich für die Abschätzung der Längen in einer symmetrischen Mischung:

$$\frac{R_e}{\sqrt{N}} \ll \frac{2R_e}{\sqrt{6\chi N}} \ll \frac{\sqrt{2\pi}R_e}{3} \left(1 - \frac{2}{\chi N}\right)^{-1/2} \ll \frac{4\sqrt{6}R_e}{\sqrt{\chi N}} \quad (3.8)$$

Dies führt nach wenigen Umformungen zu dem Wertebereich

$$3 \ll \chi N \ll 12, \quad (3.9)$$

in dem die nötigen Bedingungen zur Untersuchung spinodaler Entmischung auf jeden Fall erfüllt sind.

Um festzustellen, ob die Annahme korrekt ist, dass die Wahl der Systemgröße  $L \approx 12w$  zu zwei nicht miteinander wechselwirkenden Grenzschichten führt, wird die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Systemgröße untersucht. Wie bereits in Abschnitt 1.8.1 eingeführt, ist die Grenzflächenspannung die Energie eines Systems mit Grenzfläche abzüglich der Energie im System, das keine Grenzfläche besitzt, die Dichte aber den Koexistenzwert annimmt. Die Grenzflächenspannung wird als Energie pro Fläche angegeben. Da im Rahmen der SCFT die freie Energie eines Systems ohne Grenzfläche, d.h. also ohne räumliche Abhängigkeit der Dichte, durch die Flory–Huggins freie Energie von Gleichung (1.34) gegeben ist, berechnet sich die Grenzflächenspannung bei SCFT–Berechnungen zu:

$$\frac{\sigma}{k_B T \rho} = \frac{L}{2} \left\{ \frac{F[w_A, w_B, \phi_A, \phi_B]}{k_B T \rho V} - \frac{f_{FH}[\phi_{A,\text{coex}}, \phi_{B,\text{coex}}]}{k_B T} \right\} \quad (3.10)$$

Der Faktor  $1/2$  rührt daher, dass mit den verwendeten Basisfunktionen zwei Grenzflächen ausgebildet werden.

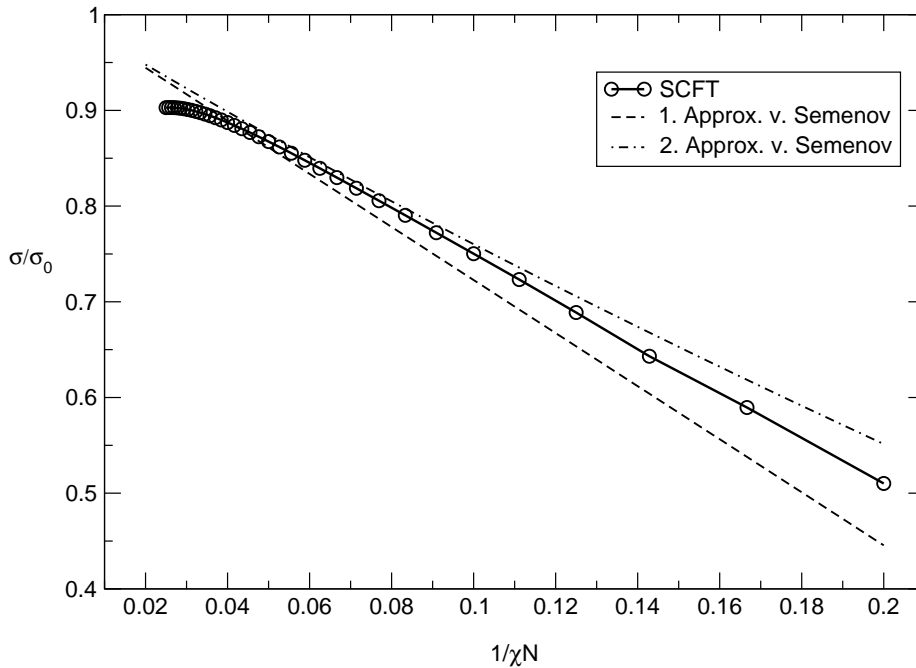


Abbildung 3.1: Vergleich der mit Hilfe der SCFT berechneten Grenzflächenspannungen mit der ersten und zweiten Näherung der von Semenov [95] bestimmten Grenzflächenspannung. Es wurden eindimensionale Berechnungen mit 30 Basisfunktionen verwendet bei einer Systemlänge von  $L_x = 10R_e$ .

Die in Gleichung (1.75) angegebene Grenzflächenspannung  $\sigma_0 = \rho R_e / N \sqrt{\chi N / 6}$  wurde von Helfand et al. [28] für den Grenzfall unendlich langer Ketten abgeleitet. Semenov [95] gelang es durch Berücksichtigung endlich langer Ketten, Korrekturen zu  $\sigma_0$  zu berechnen:

$$\sigma_{\text{Semenov}} = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{4 \ln 2}{\chi N} + \frac{2 \cdot 0.5921}{(\chi N)^{3/2}} + O\left(\frac{1}{(\chi N)^2}\right) \right\} \quad (3.11)$$

Um die Richtigkeit von Gleichung (3.10) zu überprüfen, wird in Abbildung 3.1 die mit der SCFT berechnete Grenzflächenspannung  $\sigma$  mit diesen Korrekturen verglichen. Zur eindimensionalen Berechnung des Grenzflächenprofils einer symmetrischen Mischung mit  $\bar{\phi}_A = 1/2$  wurden 30 Basisfunktionen verwendet. Die Länge des Systems wurde  $L_x = 10R_e$  gesetzt, die bei dem kleinsten betrachteten Wert des Wechselwirkungsparameters  $\chi N = 5$  ungefähr dem 20-fachen der Grenzflächenbreite entspricht, wodurch die zwei Grenzflächen als nicht miteinander wechselwirkend angenommen werden dürfen. Aufgetragen wurde das Verhältnis von  $\sigma$  zu  $\sigma_0$  über dem inversen Wechselwirkungsparameter  $1/(\chi N)$ . Die SCFT-Ergebnisse liegen in weiten Teilen des betrachteten  $\chi N$ -Bereiches sehr gut zwischen der ersten und zweiten Näherung von Semenov. Die Diskrepanzen auf der linken Seite der Abbildung liegen daran, dass die Grenzflächenbreite bei der gewählten Anzahl Basisfunktionen nicht richtig aufgelöst wird und damit der gemessene Wert für die Grenzflächenspannung nicht mit dem tatsächlichen Wert übereinstimmt. Die gute Übereinstimmung erlaubt es nun, die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung

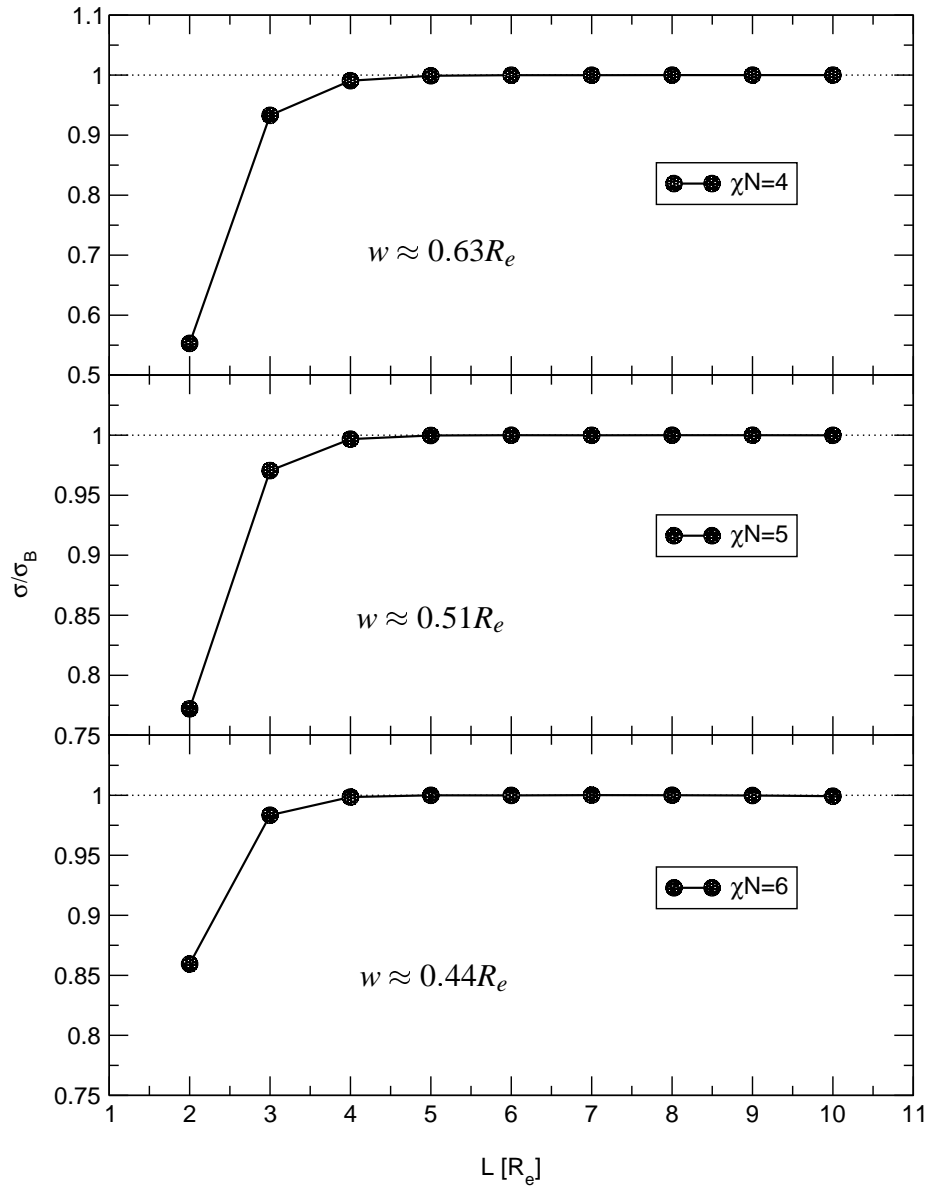


Abbildung 3.2: Für verschiedene  $\chi N$ -Werte bestimmte Grenzflächenspannungen normiert auf die Spannung  $\sigma_B$ , wenn die Grenzflächen sehr weit voneinander entfernt sind, in Abhängigkeit der Systemlänge  $L$ .

von dem Abstand zwischen den zwei Grenzflächen unter Verwendung von Gleichung (3.10) zu überprüfen.

Die relative Abweichung der Grenzflächenspannung  $\sigma$  von der Grenzflächenspannung  $\sigma_B$  eines Systems mit sehr weit voneinander entfernten Grenzflächen über der Länge  $L$  des Systems wird in Abbildung 3.2 für  $\chi N = 4$ ,  $\chi N = 5$  und  $\chi N = 6$  aufgezeigt. Der Abstand  $\Delta$  zwischen den zwei ausgebildeten Grenzflächen beträgt bei  $\bar{\phi}_A = 0.5$  gerade  $\Delta = L/2$ . Es wurden wieder eindimensionale SCFT-Berechnungen im Gleichgewicht mit 20 Basisfunktionen für kleine  $L$  und 25 Basisfunktionen für große  $L$  durchgeführt. Für den Fall  $\chi N = 4$  misst man gemäß der Definition von Gleichung (3.7) eine Grenzflächenbreite von ungefähr  $w \approx 0.63R_e$ . Ab einem Abstand von ca.  $\Delta \approx 2.5R_e$ , also einer Systemlänge von  $L \approx 5R_e \approx 8w$  hat die Grenzflächenspannung einen konstanten Wert angenommen, was gleichbedeutend mit zwei unabhängigen Grenzflächen ist. Betrachtet man ebenso die Fälle  $\chi N = 5$  und  $\chi N = 6$  erreicht die Grenzflächenspannung ab einem Grenzflächenabstand von ungefähr  $\Delta = 2.25R_e$  bzw. einer Systemgröße  $L = 4.5R_e$ , die ungefähr dem neun- bzw. zehnfachen der Grenzflächenbreite entspricht, eine Sättigung, wobei die gemessenen Grenzflächenbreiten  $w \approx 0.51R_e$  und  $w \approx 0.44R_e$  betragen. Die obige Annahme über die Unabhängigkeit der Grenzflächen ab einer Systemgröße, die ungefähr das 10- bis 12-fache der Grenzflächenbreite beträgt, ist also gewährleistet.

### 3.3 Veranschaulichung spinodaler Entmischung in einer und in zwei Dimensionen

Nun wird ein Quench vom Einphasengebiet in das Zweiphasengebiet für ein System der Länge  $L = 6.35R_e$  untersucht. Die Diffusionskonstante, die in die Diffusionsgleichung (1.78) eingeht, ist gegeben durch  $D = 6.77 \times 10^{-8}R_e^2/\text{MCS}$ . Die angegebene Zeiteinheit MCS (Monte Carlo Steps) ist für die derzeitige Untersuchung unwichtig, wird aber relevant sein, wenn Mean-Field-Ergebnisse mit Monte Carlo Simulationen verglichen werden [101] (siehe Abschnitt 3.5.2). Zuerst wird eine Anfangskonfiguration mit  $\chi N = 0.314$  mit Hilfe der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode erzeugt. Dann legt man an dieses System eine ‚Temperatur‘ von  $\chi N = 5$  an und betrachtet die zeitliche Entwicklung der Dichte nach diesem Quench. Die zeitliche Entwicklung der Dichteprofile eines eindimensionalen Systems ist in Abbildung 3.3 aufgezeigt. Man beachte die unterschiedlichen Skalen des oberen und des unteren Schaubildes. Es wurden hierfür DSCFT-Berechnungen mit lokaler Kopplung unter Verwendung von 12 Basisfunktionen durchgeführt. Zufällige Fluktuationen wurden nicht berücksichtigt. Man erkennt deutlich, dass der Anfangszustand einer homogenen Mischung entspricht, die aber Dichtefluktuationen unterliegt. Die Fluktuationen mit sehr kurzen Wellenlängen werden nach dem Quench unterdrückt, wobei man nach einiger Zeit erkennt, dass die Dichtemoden mit größeren Wellenlängen, verstärkt werden. Es werden kleine Domänen mit einer Ausdehnung in der Größenordnung dieser Wellenlänge gebildet. Zu noch späteren Zeiten hin findet eine weitere Vergrößerung der Struktur statt, bis in den wenigen gebildeten Domänen eine Sättigung der Dichte fast bis hin zu den Koexistenzwerten eintritt, was zu einer Verschärfung der Grenzflächen zwischen ihnen führt.

Weiter zeigt sich, dass das System gut durch ebene Wellen beschrieben werden kann, so

### 3.3 VERANSCHAULICHUNG SPINODALER ENTMISCHUNG IN EIN UND ZWEI DIMENSIONEN

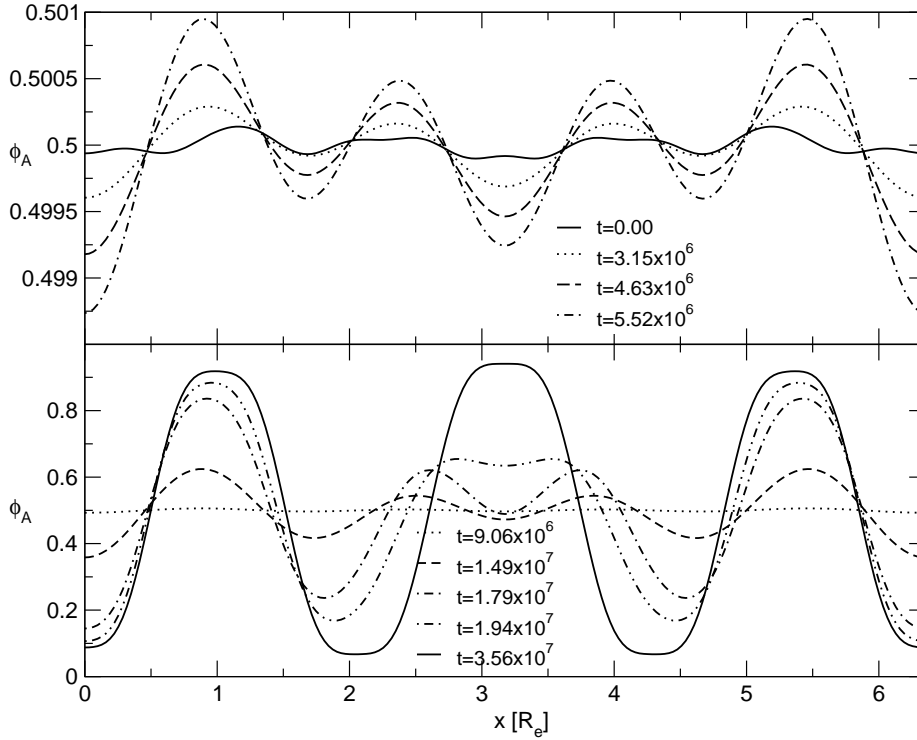


Abbildung 3.3: Zeitliche Entwicklung der Dichteprofile nach einem Quench von  $\chi N = 0.314$  nach  $\chi N = 5$ . Die Legenden geben den jeweiligen Zeitpunkt in Einheiten von MCS an. Man beachte die verschiedenen Dichteskalen oben und unten. Die Ergebnisse wurden durch eine eindimensionale DSCFT-Berechnung mit lokaler Kopplung ohne Fluktuationen gewonnen. Es wurden 12 Basisfunktionen verwendet. Das System hat die Länge  $L = 6.35R_e$  und die Diffusionskonstante  $D = 6.77 \times 10^{-8} R_e^2 / \text{MCS}$ .

dass die Wahl der Eigenfunktionen nicht nur aufgrund der mathematischen Vereinfachung der Rechnungen sinnvoll ist, sondern auch die physikalischen Profile gut wiedergibt, was wiederum dazu führt, dass die Anzahl Basisfunktionen, die man zur ausreichenden Beschreibung der Profile benötigt, gering gehalten werden kann.

Betrachtet man den gleichen Quench jedoch in zwei Dimensionen mit Hilfe der EPD-Methode mit  $8 \times 8$  Basisfunktionen, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, sieht man den Prozess der spinodalen Entmischung noch deutlicher. Die Symmetrie in den Abbildungen rührt von den gewählten Basisfunktionen her. Anfängliche Dichtefluktuationen der homogenen Mischung mit sehr kleinen Wellenlängen werden zuerst unterdrückt. Dadurch wird ersichtlich, dass Dichtemoden mit größeren Wellenlängen stark anwachsen, so dass es zu einer Domänenbildung kommt. Diese Domänen werden immer größer bis die Dichte annähernd den Gleichgewichtswert bei Koexistenz angenommen hat.

### 3 SPINODALE ENTMISCHUNG EINER POLYMERMISCHUNG IM BULK

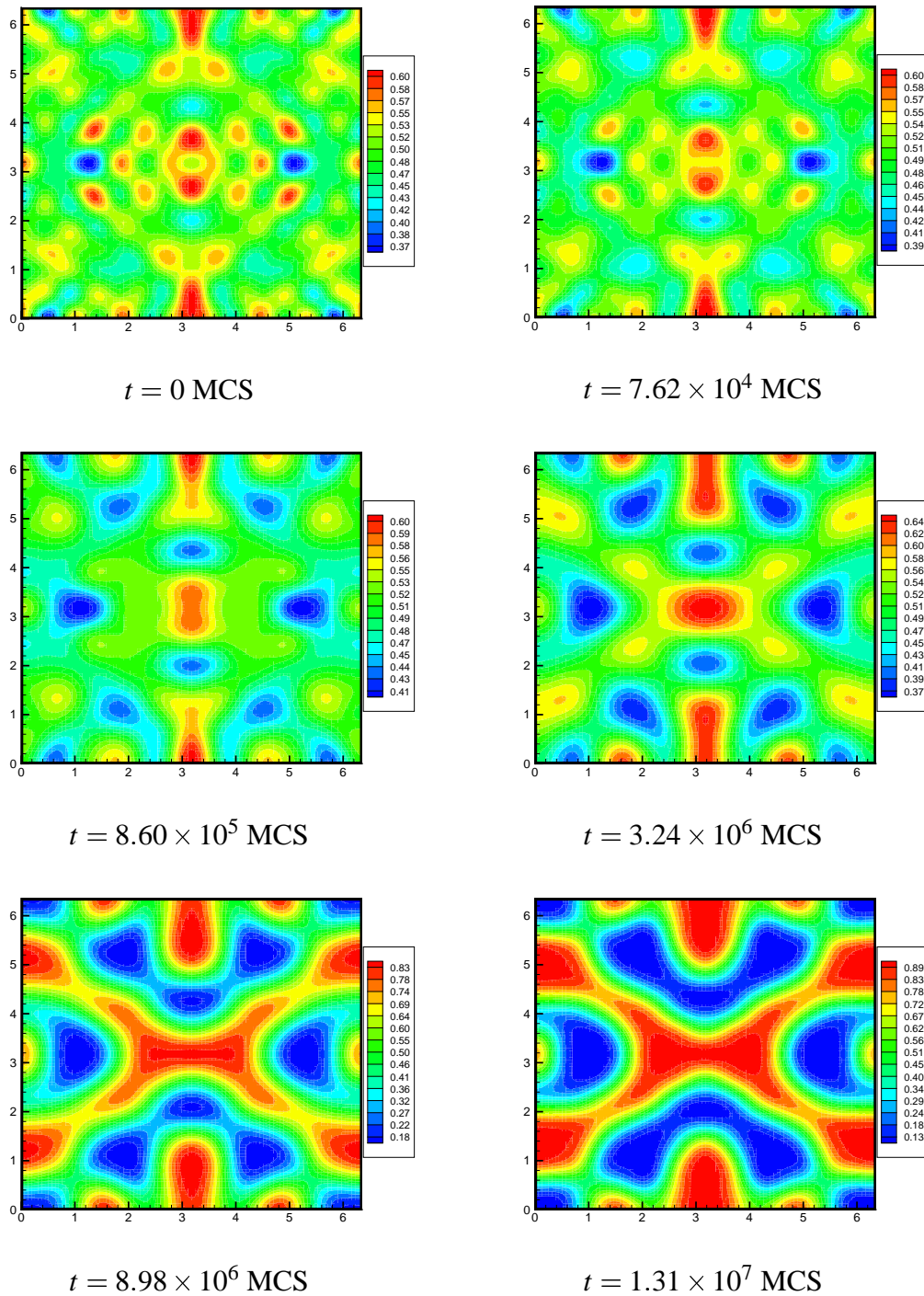


Abbildung 3.4: Aus zweidimensionalen EPD-Berechnungen bestimmte Dichteprofile zu verschiedenen Stadien spinodaler Entmischung. Die Symmetrie ergibt sich durch die Wahl der Basisfunktionen. Man beachte die jeweiligen Skalen zu den Abbildungen.

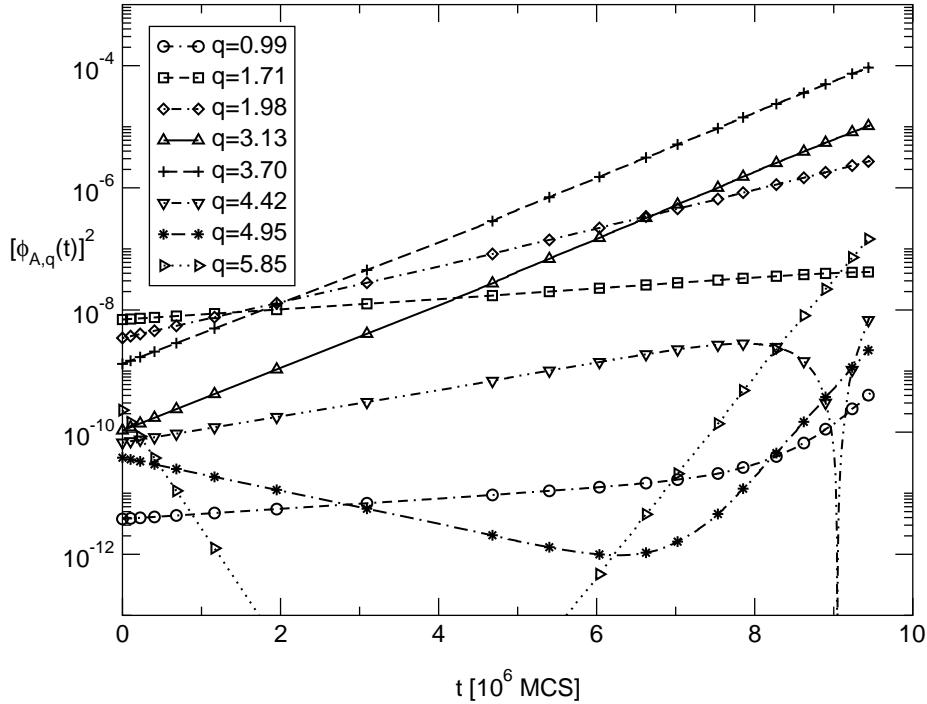


Abbildung 3.5: Einige zufällig ausgewählte Dichtemoden auf einer logarithmischen Skala in Abhängigkeit der Zeit. Die angegebenen Werte des Wellenvektors sind in Einheiten von  $1/R_e$  zu verstehen. Die Ergebnisse wurden durch DSCFT-Berechnungen mit lokaler Kopplung in einem dreidimensionalen System der Länge  $L_x = L_y = L_z = 6.35R_e$  unter Verwendung von  $7 \times 7 \times 7$  Basisfunktionen für einen Quench von  $\chi N = 0.314$  zu  $\chi N = 5$  erzielt. Das erwartete exponentielle Verhalten der Dichtemoden ist deutlich zu sehen.

### 3.4 Quantitative Analyse der spinodalen Entmischung

Nachdem gezeigt wurde, wie die spinodale Entmischung qualitativ im Ortsraum abläuft, muss sie nun genauer, d.h. quantitativ untersucht werden. Wie in Abschnitt 1.9.1 eingeführt, erwartet man in den Anfangsstadien der Entmischung ein exponentielles Verhalten des globalen Strukturfaktors, was einem exponentiellen Verhalten der einzelnen Dichtemoden gleichkommt. Die Komponenten der verwendeten Fourier-Entwicklung entsprechen gerade diesen Moden, wobei das Wellenvektorspektrum nicht kontinuierlich ist, sondern nur aus diskreten Werten besteht. Einige zufällig ausgewählte Dichtemoden einer dreidimensionalen DSCFT-Berechnung mit  $7 \times 7 \times 7$  Basisfunktionen für den Quench von  $\chi N = 0.314$  nach  $\chi N = 5$  in einem System der Größe  $L_x = L_y = L_z = 6.35R_e$  mit der Einzelkettendiffusionskonstante  $D = 6.77 \times 10^{-8}R_e^2/\text{MCS}$  sind in Abbildung 3.5 als Funktion der Zeit dargestellt. Offensichtlich ist bei diesen Rechnungen, die zufällige Fluktuationen vernachlässigen, das erwartete Verhalten sehr gut wiedergegeben. Man erkennt, dass das exponentielle Verhalten umso früher aufhört, desto größer der Wert des Wellenvektors. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [106] und

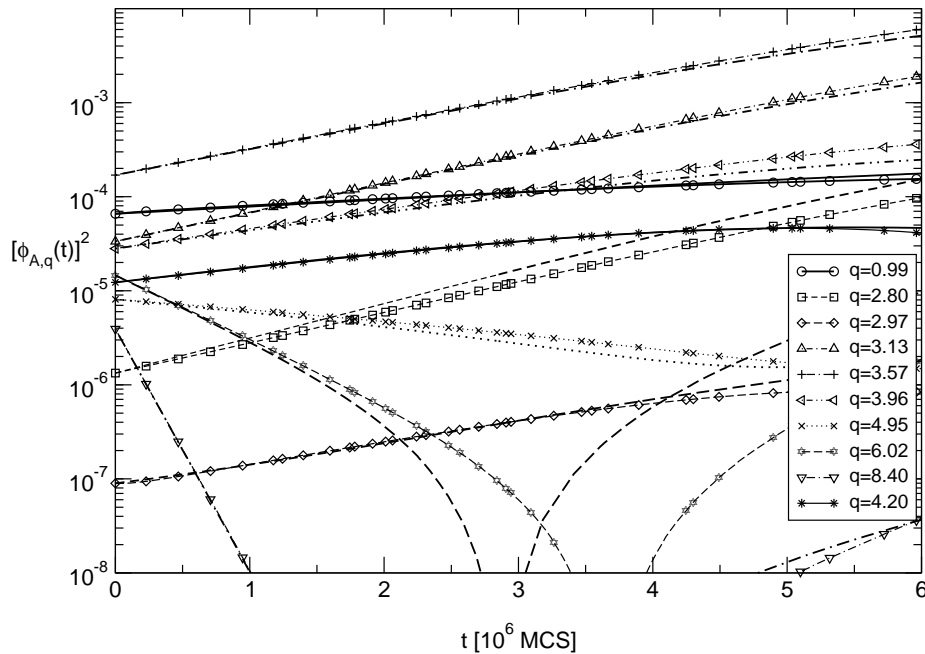


Abbildung 3.6: Zeitlicher Verlauf der Dichtemoden, die mit der EPD-Methode erzeugt wurden. Die dünnen Linien mit den kleinen Symbolen repräsentieren die Moden, die mit Gleichung (3.13)  $\phi_A = \phi_A^*$  berechnet wurden, die dickeren Linien ohne Symbole sind die entsprechenden Moden, die mit Gleichung (3.12) berechnet wurden.

lässt sich folgendermaßen interpretieren: Wie gezeigt werden kleine Domänen während der Entmischung gebildet, die im Laufe der Zeit weiter anwachsen. Sobald diese eine gewisse Größe erreicht haben, werden die Moden, deren Wellenlänge kleiner ist als die Ausdehnung der Domänen, unterdrückt. Dadurch verändert sich auch das Verhalten der Moden.

Nun sollen entsprechende Dichtemoden, die bei EPD-Berechnungen für das gleiche System gewonnen wurden, aufgezeigt werden. Bei der EPD-Methode wird das System, wie in Abschnitt 2.2 ausführlich beschrieben, durch das äußere Feld  $W$  beschrieben. Dabei stellt sich die Frage, wie aus dem zeitlichen Verlauf der Feldmoden, Rückschlüsse auf den zeitlichen Verlauf der Dichtemoden geschlossen werden kann. Wie in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Die erste umfasst die analoge Vorgehensweise wie bei der DSCFT-Methode, die zu den Gleichungen (2.46) führt:

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} - \frac{W(\mathbf{r})}{2\chi N} \quad \phi_B(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} + \frac{W(\mathbf{r})}{2\chi N} \quad (3.12)$$

Die andere Möglichkeit besteht darin, die Dichte genauso wie bei der DSCFT-Methode aus den Feldern zu berechnen. Dies bedeutet, dass man das in Gleichung (1.49) bzw. (1.50) definierte  $\phi_A^*$  bzw.  $\phi_B^*$  gleichsetzt mit den physikalischen Dichten:

$$\phi_A = -\frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \frac{\partial Q_A}{\partial W_A} \quad \phi_B = -\frac{\bar{\phi}_B V}{Q_B} \frac{\partial Q_B}{\partial W_B} \quad (3.13)$$



In Abbildung 3.6 wird der zeitliche Verlauf der mit beiden Methoden gewonnenen Dichtemoden für den gleichen Quench wie zuvor, allerdings für ein zweidimensionales System, aufgezeigt. Die Moden, die durch die dickeren Linien gekennzeichnet sind, sind mit Hilfe von Gleichung (2.46) aus den Feldern berechnet worden, die entsprechenden dünneren Linien mit kleinen Symbolen sind durch die Definition von  $\phi_A^*$  gegeben. Das exponentielle Verhalten wird offensichtlich auch bei der EPD-Methode gefunden. Außerdem stellt man fest, dass die Methode, mit der man aus den Feldvariablen  $W$  und  $U$  die Dichte ableitet, während den Anfangsstadien spinodaler Entmischung unerheblich ist, da der Verlauf der Dichtemoden in beiden Fällen nahezu identisch ist. In Abschnitt 4.3.3 wird aber gezeigt werden, dass dies für den allgemeinen Fall nicht so ist, und nur die Verwendung von Gleichung (3.12) zu den richtigen Ergebnissen führt.

Nachdem gezeigt wurde, dass die DSCFT- und die EPD-Methode ein exponentielles Verhalten aufweisen, ist die Relaxationsrate, mit der die einzelnen Dichtemoden wachsen oder abnehmen, von Interesse. In Abbildung 3.7 ist die Relaxationsrate der Dichtemoden des Quenchs von Abbildung 3.5 in Abhängigkeit des Wellenvektors aufgezeigt. Wie in Abschnitt 1.9.1 hergeleitet, findet man auch mit der DSCFT-Methode einen kritischen Wellenvektor  $q_c$ . Die Relaxationsrate der Moden mit kleineren Wellenvektoren ist positiv, d.h. diese Moden wachsen spontan expo-

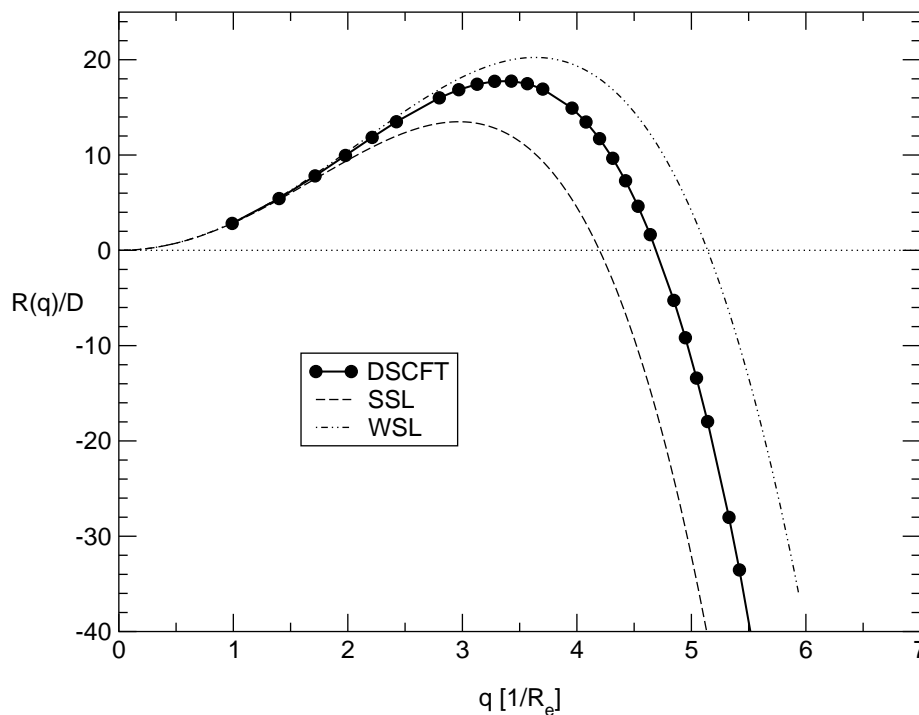


Abbildung 3.7: Entsprechende Relaxationsrate der Dichtemoden von Abbildung 3.5. Unterhalb einem kritischen Wellenvektor  $q_c$  wachsen die Dichtemoden spontan an, Moden mit  $q > q_c$  werden gedämpft. Im Gebiet positiver Relaxationsrate hat diese ein Maximum. Das Ergebnis der DSCFT liegt zwischen den Ergebnissen für die zwei Grenzfälle WSL und SSL, wie sie durch die Cahn-Hilliard-Cook-Theorie gegeben sind.

nentiell an. Die Moden mit größerem Wellenvektor haben eine negative Relaxationsrate, werden also im Laufe der Zeit gedämpft. Die zwei das DSCFT–Ergebnis umgebende Kurven, sind die erwarteten Relaxationsraten, wie sie durch die linearisierte Cahn–Hilliard–Cook–Theorie gegeben sind (siehe Gleichung (1.91)) :

$$\frac{R(q)}{q^2} = -2\Lambda(0)[\chi_S(\bar{\phi}_A)] - \chi \left(1 - \frac{q^2}{q_c^2}\right) \quad (3.14)$$

mit

$$\begin{aligned} q_c &= \frac{\sqrt{2k}}{R_e} \sqrt{\bar{\phi}_A(1 - \bar{\phi}_A)[\chi N - \chi_S(\bar{\phi}_A)N]}^{1/2} \\ &= \frac{\sqrt{k}}{R_e} (\chi N/2 - 1)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die letzte Zeile gilt nur für symmetrische Mischungen mit  $\bar{\phi}_A = \bar{\phi}_B = 0.5$ . Für den Fall starker Segregation gilt  $k_{SSL} = 12$  [92] für den Fall schwacher Segregation  $k_{WSL} = 18$  [16]. Die DSCFT–Berechnung wurde mit lokaler Kopplung durchgeführt, so dass  $\Lambda(0) = DN\bar{\phi}_A\bar{\phi}_B$  gilt. Da der Flory–Huggins–Parameter  $\chi N = 5$  als zwischen diesen zwei Grenzfällen der Segregation liegend angesehen werden muss, war das DSCFT–Ergebnis zu erwarten und darf als erfolgreicher Test für diese Methode bewertet werden.

Um nun den Einfluss der Rouse’schen Dynamik auf die kollektive Dynamik zu untersuchen, werden die Relaxationsraten betrachtet, die sich sowohl bei Verwendung der EPD– als auch der DSCFT–Methode mit lokaler Kopplung und der Rouse’schen Dynamik einer annähernd homogenen Mischung ergeben. In Abbildung 3.8 sind diese Relaxationsraten für den Quench von  $\chi N = 0.314$  nach  $\chi N = 5$  in einem zweidimensionalen System  $L_x = L_y = 6.35R_e$  dargestellt. Die Mischung wird wieder als symmetrisch angenommen mit der Einzelkettendiffusionskonstante  $D = 6.77 \times 10^{-8}R_e^2/\text{MCS}$ . Es wurden  $8 \times 8$  Basisfunktionen verwendet. Offensichtlich ist die Relaxationsrate, die man mit der EPD–Methode erhält, fast identisch mit derjenigen, die die DSCFT–Methode bei Berücksichtigung Rouse’scher Dynamik liefert. Somit ist gezeigt, dass die EPD–Methode mit ‚lokaler‘ Kopplung tatsächlich zur Nachbildung Rouse’scher Dynamik verwendet werden kann. erinnert man sich daran, dass diese Methode numerisch wesentlich effektiver ist, da sie sowohl weniger Speicher als auch Zeit benötigt, sollte diese sogar verwendet werden, wenn man die kollektive Dynamik eines Systems mit Polymerketten, die der Rouse’sche Dynamik gehorchen, untersuchen möchte. Betrachtet man Abbildung 3.8 weiter, fällt auf, dass die Relaxationsrate durch Berücksichtigung Rouse’scher Kinetik gegenüber einfacher lokaler Dynamik stark beeinflusst wird. Die Relaxationsrate wird im Gegensatz zur lokalen Dynamik im Gebiet positiver Werte insgesamt reduziert und das Maximum wird zu kleineren Werten des Wellenvektors verschoben. Außerdem werden die Moden mit  $q > q_c$  bei Berücksichtigung Rouse’scher Dynamik weniger stark gedämpft. Insgesamt kann man, sagen dass die Relaxationsrate in ihrem Wertebereich eingeschränkt ist, was durch die Berücksichtigung der Ausdehnung der Polymerketten begründet werden kann.

Erinnert man sich an den Vergleich der Relaxationsrate, die man mittels DSCFT erhalten hat, mit den Relaxationsraten der Cahn–Hilliard–Cook–Theorie im WSL und SSL, wie in Abbildung

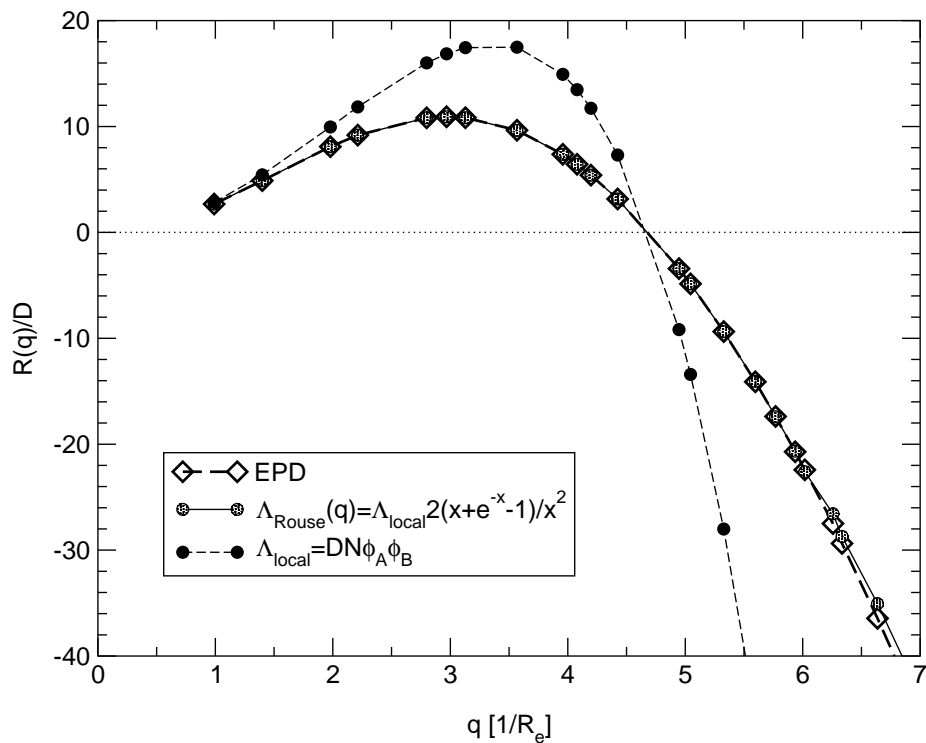


Abbildung 3.8: Relaxationsraten erzeugt durch zweidimensionale DSCFT-Berechnungen unter Verwendung lokaler und Rouse'scher Dynamik und EPD-Berechnungen. Das DSCFT-Ergebnis, welches die Paarkorrelationsfunktion einer homogenen Schmelze verwendet und das EPD-Ergebnis zeigen sehr gute Übereinstimmung.

3.7 gezeigt, fällt außerdem auf, dass der Unterschied in der Relaxationsrate zwischen lokaler und Rouse'scher Dynamik von der gleichen Größenordnung ist, wie der Unterschied zwischen SSL und WSL. Vergleicht man also Experimente oder Simulationsergebnisse mit Ergebnissen der Cahn–Hilliard–Cook–Theorie, kann nicht eindeutig entschieden werden, ob vorhandene Diskrepanzen durch die Unzulänglichkeit der Square–Gradient–Theorie oder die falsche Wahl des Onsager–Koeffizienten hervorgerufen werden. Dies zeigt, dass man zur Untersuchung des Einflusses der Einzelkettendynamik auf die kollektive Dynamik und für den Vergleich mit Simulationen oder Experimenten eine quantitativ korrekte Theorie zur Beschreibung von Polymermischungen benötigt, wie sie mit der SCFT gegeben ist.

### 3.5 Monte Carlo Simulationen

Um die bisherigen Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der Gültigkeit der jeweiligen kollektiven Dynamik überprüfen zu können, ist es wünschenswert, diese mit Ergebnissen, die mit Hilfe anderer Verfahren gewonnen wurden, zu vergleichen. Der erfolgreiche Vergleich mit experimentellen Daten ist natürlich immer das Ziel bei der Überprüfung einer aufgestellten Theorie, stellt sich

aber häufig als sehr schwierig heraus. Prinzipiell bietet sich die experimentelle Untersuchung spinodaler Entmischung in einer Polymermischung durchaus an, da der Prozess durch die Ausdehnung der Ketten nur sehr langsam vonstatten geht. Der tatsächliche Verlauf der Entmischung wird jedoch durch viele äußere Umstände, wie zum Beispiel durch das Verfahren zur Herstellung der Proben, mögliche Polydispersivität oder starke dynamische Asymmetrien der verschiedenen Polymersorten, die durch unterschiedliche Glasübergangstemperaturen hervorgerufen werden [65, 107], beeinflusst, die in der Theorie nicht mitberücksichtigt werden. Dies führt dazu, dass meist nur qualitative Vergleiche mit Experimenten möglich sind. Eine zunehmende Rolle bei der Überbrückung solcher Probleme spielen Simulationen, da man in der Lage ist, nur die in der Theorie berücksichtigten Einflüsse in Betracht zu ziehen. Ende der 1980er Jahre wurden erste Monte Carlo Simulationen zu spinodaler Entmischung [108–110] durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Simulationen wichen aber stark von den Vorhersagen der Cahn–Hilliard–Cook–Theorie ab, unter anderem weil nur relativ kleine Systeme berücksichtigt werden konnten. Seitdem haben sich zur Untersuchung von Polymerschmelzen und Polymermischungen Monte Carlo Simulationen, die das *Bondfluktuationsmodell* (BFM) verwenden, etabliert. Nach der Entwicklung [71–73] des Modells sind zum Beispiel dynamische Eigenschaften in Polymerschmelzen [111, 112] oder verschiedene Gleichgewichtseigenschaften in Polymermischungen [74, 113, 114] intensiv untersucht worden. Da der Vergleich zwischen Gleichgewichtsergebnissen, die durch SCFT gewonnen wurden, und den Ergebnissen, die mit Hilfe des BFM erzeugt wurden, hervorragende Übereinstimmungen gezeigt hat [39, 48–50], sollen im Rahmen dieser Arbeit die Resultate der dynamischen Erweiterungen der SCFT mit den Ergebnissen des BFM verglichen werden. Da es inzwischen viele hervorragende Einführungen und Übersichtsartikel zum BFM [69, 70] gibt, werden im nächsten Abschnitt nur die wesentlichen Aspekte des Modells aufgezeigt.

#### 3.5.1 Das Bondfluktuationsmodell

Das Bondfluktuationsmodell bildet Polymerketten mit  $N$  effektiven Monomeren auf einem kubischen Gitter ab, wobei aber die wesentlichen Eigenschaften von Polymeren berücksichtigt werden. Diese sind die Konnektivität der Monomere entlang der Kette, der gegenseitige Volumenausschluss der Monomere und die thermische Wechselwirkung zwischen Monomeren. Wie in Abbildung 3.9 dargestellt, besetzt jedes der Monomere gerade einen Würfel des Gitters und blockiert damit die acht Gitterplätze, die von den Ecken des Würfels eingenommen werden. Die Monomere einer Kette werden jeweils durch einen der 108 möglichen Verbindungsvektoren, *Bonds*, verknüpft, die durch Drehung und Spiegelung aus den folgenden sechs Basisvektoren hervorgehen:

$$[2, 0, 0]; [2, 1, 0]; [2, 1, 1]; [2, 2, 1]; [3, 0, 0]; [3, 1, 0] \quad (3.16)$$

Die Vektoren sind in Einheiten der Gitterkonstanten angegeben. Im Folgenden sind alle weiteren Längenangaben, bei denen keine explizite Einheit angegeben ist, in diesen Einheiten zu verstehen. Diese Bonds, die offensichtlich verschiedene Längen annehmen können, sind so gewählt, dass sie sich bei lokalen Bewegungen der Monomere auf dem Gitter nicht durchschneiden dürfen. Außerdem ermöglicht diese hohe Anzahl verschiedener Verbindungsvektoren 87 verschiedene Bindungswinkel, was näherungsweise einer kontinuierlichen Konnektivität zwischen den Mono-

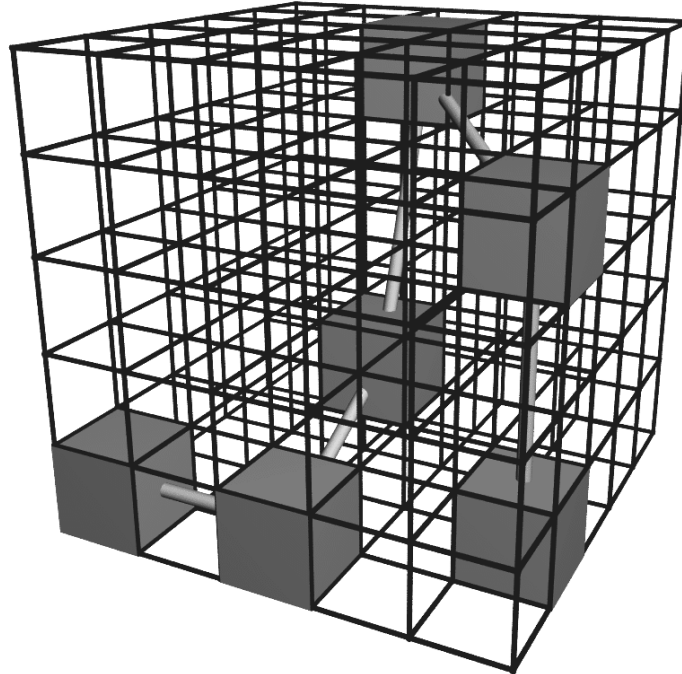


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des dreidimensionalen BFM: Monomere werden durch Würfel repräsentiert, die mit einem von 108 verschiedenen Bonds verschiedener Länge verbunden werden. Ein Monomer besetzt acht Gitterplätze, gerade die Ecken des Würfels.

meren entspricht. Ein effektives Monomer im BFM entspricht ca. drei bis fünf realen chemischen Monomeren [112, 115]. Zur Simulation dichter Polymerschmelzen hat sich eine Monomerdichte, d.h. die Anzahl Monomere im System pro Gitterplatz, von  $\rho = 1/16$  als geeignet herausgestellt. Diese Zahl wirkt sehr klein, wenn man von ‚dichten‘ Schmelzen redet. Bedenkt man aber, dass ein Monomer acht Gitterplätze blockiert, bedeutet diese Dichte, dass im Mittel jeder zweite Gitterplatz von einer Ecke eines ‚Monomerwürfels‘ eingenommen wird. Diese Wahl von  $\rho$  reproduziert viele Eigenschaften dichter Polymerschmelzen, wie zum Beispiel die Gauß’sche Statistik der Einzelkettenkonformationen [115], die sich auch in der Beschreibung des Einzelkettenstrukturfaktors durch eine Debye-Funktion [116] äußert.

Die Wechselwirkung zwischen den Monomeren wird durch ein Kastenpotential modelliert, wobei sich Monomere der gleichen Sorte anziehen und die verschiedener Sorte abstoßen. Zwei Monomere können nur miteinander wechselwirken, wenn ihr Abstand  $r$  kleiner als  $\sqrt{6}$  ist. Ein Monomer spürt daher nur eine Wechselwirkung, wenn einer der 54 nächsten Gitterplätze durch die Ecke eines ‚Monomerwürfels‘ besetzt ist. Für die Wechselwirkungsparameter gilt:

$$-\varepsilon_{AA} = -\varepsilon_{BB} = \varepsilon_{AB} = \begin{cases} k_B T \varepsilon \geq 0 & \text{falls } r \leq \sqrt{6} \\ 0 & \text{falls } r > \sqrt{6} \end{cases} \quad (3.17)$$

Die Wahl einer kurzen Reichweite der Wechselwirkung ist der kurzen Reichweite der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen unpolaren Molekülen nachempfunden, wobei die spezielle Wahl des Wertes  $\sqrt{6}$  gewählt wurde, damit Monomere innerhalb des ersten Peaks der Paarkorrelationsfunktion miteinander wechselwirken [73].

Bei Monte Carlo Simulationen ist von wesentlicher Bedeutung, wie man neue Konfigurationen erzeugt. Dabei unterscheidet man zwischen den Mechanismen, *Moves*, die eine möglichst realistische Dynamik des Systems nachbilden und solchen, die zum schnellen Abtasten des gesamten Phasenraums unphysikalische Bewegungen verwenden. Da in dieser Arbeit die physikalische Dynamik einer Polymermischung untersucht wird, dürfen in den Simulationen nur Moves verwendet werden, die den physikalischen Bewegungen der Monomere entsprechen. Die elementarsten Bewegungen, die diese Bedingung erfüllen und somit zur Simulation der Dynamik einer Polymermischung geeignet sind, sind lokale Monomerbewegungen. Dabei versucht man ein beliebig ausgewähltes Monomer der Kette um eine Gittereinheit in eine der sechs Gitterrichtungen zu verschieben. Diese sehr lokale Bewegung der Monomere entspricht der tatsächlichen thermischen Bewegung der Monomere sehr gut. Die durch die Wahl  $\rho = 1/16$  vorhandenen Leerstellen führen zu ausreichend großen Akzeptanzraten solcher Bewegungen und somit zu einer sehr schnellen Relaxation der Kettenkonformationen auf sehr kleinen Längenskalen. Es konnte gezeigt werden, dass diese Dynamik in Polymerlösungen eine nahezu reale Dynamik reproduziert [115]. Praktisch werden solche Moves so ausgeführt, dass man sich ein beliebiges Monomer aussucht. Anschließend wählt man zufällig eine der sechs Gitterrichtungen aus und verschiebt das Monomer in diese Richtung. Dann überprüft man, ob die neu gebildeten Bonds zum vorherigen und nächsten Monomer gemäß den 108 möglichen Verbindungsvektoren erlaubt sind. Ist dies nicht der Fall setzt man das Monomer wieder zurück auf seine alte Position und fährt mit dem nächsten zufällig ausgewählten Monomer fort. Wäre die neue Polymerkonformation gültig, berechnet man die Änderung der Energie  $\Delta E$  des Systems, die eine solche Änderung mit sich bringen würde. Gemäß der Metropolis-Bedingung [117] wird die neue Position akzeptiert, wenn die Gesamtenergie reduziert würde bzw. mit der Wahrscheinlichkeit  $p = \exp(-\Delta E/k_B T)$  akzeptiert, falls sich die Gesamtenergie erhöhen würde. Hat man sich für den Positionswechsel des Monomers entschieden, speichert man die neue Position und löscht die alte. Danach fährt man auf gleiche Weise mit einem neuen beliebig ausgewählten Monomer fort.

Andere Bewegungen, die bei Monte Carlo Simulationen mittels dem BFM Verwendung finden, beinhalten Reptationsbewegungen, bei denen man ein Monomer am Ende einer Kette abschneidet und versucht, es am anderen Ende wieder anzufügen, oder Identitätsaustausch-Moves, wobei man versucht eine A- in eine B-Polymerkette und eine B- in eine A-Polymerkette umzuwandeln. Diese Moves sind natürlich nichtlokal und modellieren keine reale Dynamik. Es gibt jedoch Möglichkeiten, die Dynamik von Schmelzen, deren Polymere der Reptationsdynamik unterliegen, mit Hilfe der Reptationsbewegungen zu simulieren, wobei die Zeit geeignet reskaliert werden muss [108].

### 3.5.2 Der Vergleich zwischen Monte Carlo Simulationen und SCFT-Berechnungen

Monte Carlo Simulationen, die das BFM verwenden, bieten sich an für den Vergleich mit Ergebnissen, die mittels der zwei zuvor entwickelten dynamischen Mean-Field-Theorien hervorgebracht werden. Um einen qualitativen Vergleich durchzuführen, muss man sich jedoch über eine geeignete Parameterwahl Gedanken machen.

In die SCFT geht der explizite Polymerisierungsgrad  $N$  nicht ein; man geht aber davon aus, dass die SCFT für den Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  zur korrekten Beschreibung des Systems führt. Monte Carlo Simulationen können natürlich nicht mit unendlich langen Ketten durchgeführt werden. In den im Folgenden aufgezeigten Simulationen wurde  $N = 64$  gewählt, was einem realen Polymerisierungsgrad von 200–300 entspricht. Da die Erhöhung von  $N$  zu einer Vergrößerung der Längenskalen und einer Verlangsamung der Kinetik bei Phasentrennung führt, kann diese Wahl als ein Kompromiss zwischen möglichst langen Ketten und maximal möglichen Computerressourcen angesehen werden. Dies ist aber nicht der einzige Grund, warum  $N = 64$  gewählt wurde. Da man sich im Rahmen dieser Arbeit dafür interessiert, wie die Einzelkettendynamik die kollektive Dynamik in einer Polymermischung beeinflusst, muss man sich überlegen, welcher Einzelkettendynamik die Polymere in der Simulation gehorchen. Die Entanglementlänge der Polymere im BFM beträgt  $N_e \approx 32$  [112, 115]. Somit ist die Anzahl Entanglements pro Kette sehr gering, so dass man sich in einer Übergangsregion zwischen Rouse'scher Dynamik und Reptationsdynamik befindet.

In SCFT ist die einzige Längenskala, die bei den Berechnungen eingeht, der End-zu-End-Abstand  $R_e$  eines Polymers. Diese Größe kann wiederum in den Monte Carlo Simulationen gemessen werden. In den durchgeführten Simulationen wurde eine Kuhn'sche Segmentlänge von  $b = 3.14$  gefunden, was einem End-zu-End-Abstand von  $R_e = 25.12$  entspricht. Die Segmentlänge  $b$  setzt für die SCFT die kleinste Längenskala, auf der die Polymere als Gauß'sche Ketten angesehen werden dürfen. Interessiert man sich für Effekte, die durch kleinere Längenskalen verursacht werden, muss man andere Kettenmodelle, wie z.B. *Worm-like Chains* [118, 119], verwenden. Die Simulationen wurden in einem System der Länge  $L_x = L_y = L_z = 160 = 6.35R_e$  durchgeführt.

Die Zeitskala des Problems wird durch die Einzelkettendiffusionskonstante  $D$  vorgegeben, die mit Hilfe der mittleren quadratischen Verschiebung des Schwerpunktes  $\mathbf{r}_s$  pro Zeit  $t$  definiert wird:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle (\mathbf{r}_s(t) - \mathbf{r}_s(0))^2 \rangle \quad (3.18)$$

In den Mean-Field-Berechnungen wird sie als Konstante in die Diffusionsgleichung eingesetzt. Der tatsächliche Wert, den man in der SCFT verwendet, muss zuerst in den Monte Carlo Simulationen gemessen werden. Es wurde die Zeitskala  $\tau = R_e^2/D = 1.477 \times 10^7$  MCS gefunden. Die verwendete Zeiteinheit entspricht den *Monte Carlo Steps* (MCS), wobei ein MCS gerade einem Versuch, jedes Monomer auf dem Gitter im Mittel einmal zu verschieben, entspricht. Sowohl die Diffusionskonstante als auch der End-zu-End-Abstand haben sich als nahezu unabhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung herausgestellt.

Eine weitere wichtige Größe, die in beiden Methoden übereinstimmen muss, ist die Tempera-

Parameter	SCFT	MC
Kettenlänge	unerheblich	$N = 64$
Längenskala	$R_e$	Gitterkonstante
	$R_e = 25.12; L = 160 = 6.35R_e$	
Zeitskala	Diffusionskonst. $D$	MCS
	$\tau = R_e^2/D = 1.47 \times 10^7$ MCS	
Temperaturskala	Flory–Huggins–Par. $\chi N$	Wechselwirkungspar. $\varepsilon$
	Quench: $\chi N = 0.314 \rightarrow 5; \varepsilon = 0.001 \rightarrow 0.016$	
Teilchenzahl	nur $\bar{\phi}_A$ und $\bar{\phi}_B$ relevant	mittl. Teilchendichte $\rho = 1/16$
	$\bar{\phi}_A = \bar{\phi}_B = \frac{1}{2}; 256\,000$ Monomere	

Tabelle 3.1: Übersicht über die nötigen und verwendeten Parameter in den verschiedenen Methoden.

turskala. Die Temperatur geht in den Wechselwirkungsparameter  $\chi N$  bzw.  $\varepsilon$  ein. Zur Berechnung von  $\chi$  kann man analog zur Flory–Huggins–Theorie, die folgende Beziehung verwenden [39], siehe auch Gleichung (1.35):

$$\chi = \frac{1}{k_B T} z_{\text{eff}} [\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})] = 2z_{\text{eff}}\varepsilon \quad (3.19)$$

$z_{\text{eff}}$  ist die effektive Koordinationszahl im Bulk, d.h. die mittlere Anzahl intermolekularer Kontakte pro Monomer. Man redet dabei von einem intermolekularen Kontakt, wenn der Abstand zwischen zwei Monomeren, die zu verschiedenen Ketten gehören, kleiner als  $\sqrt{6}$  ist. Man findet eine Koordinationszahl von  $z_{\text{eff}} = 2.44$ . Die in den kommenden Abschnitten gezeigten Ergebnisse sind alle für einen Quench von  $\varepsilon = 0.001$  nach  $\varepsilon = 0.016$  bzw.  $\chi N = 0.314$  nach  $\chi N = 5$  gültig.

Des Weiteren muss die Anzahl Teilchen bei beiden Methoden übereinstimmen. Mit der oben angegebenen Systemgröße und der mittleren Teilchendichte  $\rho = 1/16$  folgt, dass sich 256 000 Monomere im System befinden. Betrachtet man dynamische Mean–Field–Berechnungen, die zufällige Fluktuationen vernachlässigen, wird die exakte Teilchenzahl der jeweiligen Sorte nicht benötigt. Vielmehr muss man darauf Acht geben, dass die Zusammensetzung, oder in anderen Worten, die mittleren Teilchendichten  $\bar{\phi}_A$  und  $\bar{\phi}_B$  gleich sind.

Insgesamt liefern also Systeme mit identischen  $\chi N$ ,  $R_e$  und Zusammensetzung aber einem unterschiedlichen Grad der ‚Durchdringung‘, *Interdigitation*,  $\rho R_e^3/N$  und unterschiedlicher Segmentlänge bei Vernachlässigung von Fluktuationen im Rahmen der SCFT gleiche Ergebnisse. Dieser Grad der Interdigitation bestimmt die Stärke von Fluktuationen, wobei man davon ausgeht, dass die Mean–Field–Theorie für den Grenzfall  $\rho R_e^3/N \rightarrow \infty$  das System richtig beschreibt.

Berücksichtigt man Fluktuationen in den numerischen Berechnungen, wird auch die exakte



Teilchenzahl benötigt. In Tabelle 3.1 sind nochmals alle Parameter, die zum Vergleich zwischen Monte Carlo Simulationen und dynamischen Mean-Field-Rechnungen nötig sind, mit den jeweils verwendeten Werten zusammengefasst. Es ist zu bemerken, dass es *keinen* äußeren Parameter mehr gibt, der in irgendeiner Weise angepasst oder angenähert werden muss.

## 3.6 Vergleich der Ergebnisse aus Monte Carlo Simulationen und dynamischen Mean-Field-Berechnungen

Die Simulationen wurden auf einer Cray T3E ausgeführt, wobei ein einfaches Parallelisierungsschema verwendet wurde. Um eine gute Statistik der Daten zu erreichen, wurden 64 Prozessoren verwendet. Eine für das BFM mögliche Parallelisierung des Programmes mittels räumlicher Aufspaltung der Simulationsbox macht bei der Untersuchung von dynamischen Eigenschaften des Systems wenig Sinn, da über den zeitlichen Verlauf vieler unabhängiger Konfigurationen gemittelt werden muss. Bis zu 5 400 000 MCS wurden durchgeführt, was ca. 45 Tagen pro Prozessor entspricht. Die entsprechenden DSCFT- und EPD-Berechnungen wurden auf einer Cray J90 durchgeführt. Die Verwendung eines solchen Vektorrechners war vorteilhaft, da sehr viele der Schleifen, die für Matrizenmultiplikationen nötig sind, mit Hilfe von Compileroptionen vektorisiert werden konnten. Insbesondere die aufwendige Berechnung der zeitlichen Ableitung der Dichte bei der DSCFT-Methode wurde damit wesentlich beschleunigt. Die DSCFT-Rechnungen wurden bis zu einer Zeit von 12 700 000 MCS durchgeführt, die EPD-Berechnungen bis zu 6 770 000 MCS. Die Rechendauer für DSCFT betrug ca. 65 Tage; für EPD ca. 25 Tage. Es wurden  $7 \times 7 \times 7 = 343$  Basisfunktionen verwendet, was einen Kompromiss aus maximal möglicher Rechenzeit und Speicherbedarf und kleinst möglicher Anzahl Basisfunktionen zur ausreichenden Beschreibung des Systems darstellt. Die im Folgenden gezeigten SCFT-Ergebnisse berücksichtigen keine zufälligen Fluktuationen. Erst ab Abschnitt 3.7 wird der Einfluss dieser Fluktuationen untersucht.

### 3.6.1 Der globale Strukturfaktor

Der globale Strukturfaktor ist bei der Untersuchung von Phasenseparationen eine der wichtigsten Größen, da sie experimentell zugänglich ist. Der globale Strukturfaktor ist gerade das Mittel der Fourier-transformierten Zusammensetzung:

$$S_{\text{coll}}(q, t) = \rho \left\langle \int_V d^3 \mathbf{r} \left| [\phi_A(\mathbf{r}, t) - \phi_B(\mathbf{r}, t)] e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle \quad (3.20)$$

In Abbildung 3.10 ist  $S_{\text{coll}}(q, t)$  als Funktion des Wellenvektors  $q$  für verschiedene Zeiten aufgetragen. Schaubild 3.10a) vergleicht die Ergebnisse der Monte Carlo Simulation mit den Ergebnissen der DSCFT mit lokaler Dynamik, b) mit Rouse'scher Dynamik. Dünne Linien sind SCFT-Ergebnisse; dicke Linien Resultate aus Monte Carlo Simulationen.

Da die DSCFT-Berechnungen nur eine einzelne Anfangskonfiguration berücksichtigen können, ist die nötige Mittelung über viele unabhängige Konfigurationen nicht möglich. Wie zuvor

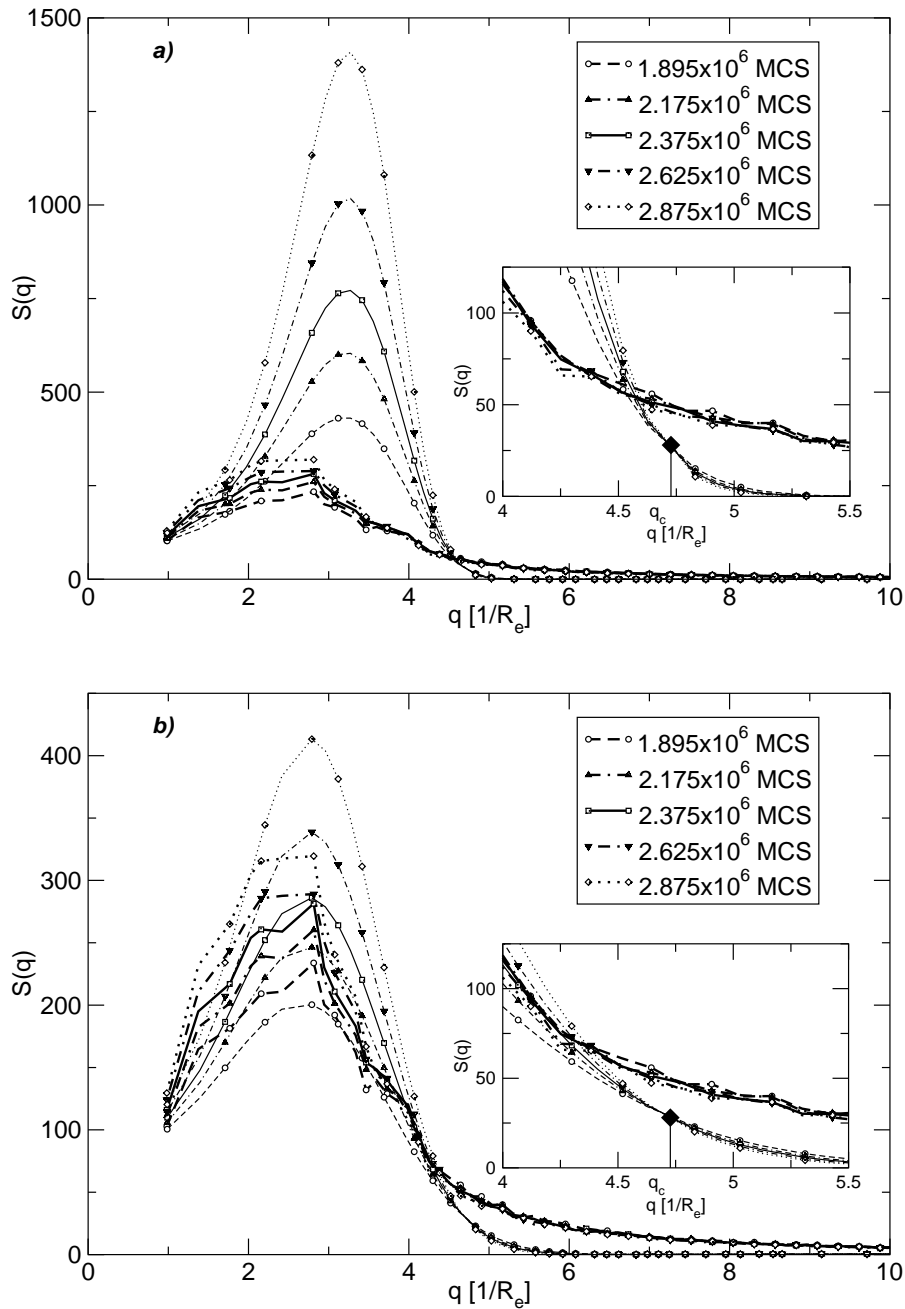


Abbildung 3.10: Globaler Strukturfaktor aufgetragen gegen den Wellenvektor zu den angegebenen Zeiten. Im Schaubild a) werden Simulationsergebnisse mit Ergebnissen der DSCFT mit lokaler Dynamik verglichen, in b) mit DSCFT mit Rouse'scher Dynamik. Dünne Linien stammen aus SCFT-Rechnungen, die entsprechenden dicken Linien sind Simulationsergebnisse. Die lokale Dynamik überschätzt die Simulationen deutlich. Die kleinen Schaubilder sind Ausschnittsvergrößerungen und zeigen das Verhalten von  $S_{coll}(q)$  in der Nähe von  $q_c$ . Nur SCFT-Rechnungen zeigen einen Schnittpunkt zu allen Zeiten bei  $q_c$ .

gezeigt, ist die Erwartung, dass die Dichtemoden ein exponentielles Verhalten aufweisen, sehr gut erfüllt. Dadurch war es möglich, den im Schaubild dargestellten globalen Strukturfaktor zu ‚konstruieren‘: Für den Zeitpunkt  $t = 0$  wurde der globale Strukturfaktor von Gleichung (1.42), den man durch die RPA erhält, angenommen. Zu dessen zeitlicher Entwicklung wurde das zeitliche Verhalten der Dichtemoden verwendet.

Offensichtlich findet man keine qualitative Übereinstimmung bei dem Vergleich mit lokaler Dynamik: Der Peak wächst in der DSCFT schneller als bei den Monte Carlo Simulationen, außerdem trifft man das Maximum bei zu kleinen Werten des Wellenvektors an. Bei dem Vergleich mit Rouse’scher Dynamik ist die Situation deutlich besser. Wie zuvor schon gezeigt, führt die Verwendung von Rouse’scher Dynamik zu einer Reduktion der Relaxationsrate in dem Wellenlängenbereich, in dem die Dichtemoden anwachsen. Dies führt im Vergleich mit Monte Carlo Daten zu einer wesentlich besseren Übereinstimmung beim Anwachsen des Peaks, wenn auch die Rouse’sche Dynamik die Wachstumsrate noch immer etwas überschätzt. Auch die Lagen der Peaks sind nun sehr nahe beieinander. Man kann also schon ohne genaue Analysen der Relaxationsraten sagen, dass Rouse’sche Dynamik das System besser beschreibt.

### 3.6.2 Die Relaxationsrate

Zu einer genaueren quantitativen Untersuchung des Anfangsstadiums der spinodalen Entmischung muss die Relaxationsrate der Dichtemoden untersucht werden. Zuvor hatte man gesehen, dass die SCFT-Berechnungen ein klares exponentielles Verhalten der Dichtemoden in der Zeit aufweisen, von dem die Relaxationsrate direkt abgelesen werden kann. Um die Simulationsergebnisse auf dieses Verhalten hin zu untersuchen, müssen ebenso die Moden des Strukturfaktors als Funktion der Zeit aufgetragen werden. Dies ist für einige beliebig ausgewählte Moden in Abbildung 3.11 gezeigt. Die Moden mit einem Wellenvektor, der kleiner ist als der kritische Wellenvektor, den man aus den DSCFT-Berechnungen zu  $q_c \approx 4.78/R_e$  bestimmt, zeigen anfänglich ein klares exponentielles Verhalten. Dieses Verhalten ändert sich mit der Zeit. Insbesondere verändern die Moden dieses Verhalten umso schneller desto größer ihr  $q$ -Wert, wie qualitativ schon bei den SCFT-Berechnungen beobachtet wurde. Moden mit  $q \gtrsim q_c$  bleiben in Abbildung 3.11 im Laufe der Zeit nahezu konstant, was eine eindeutige Bestimmung von  $q_c$  aus den Simulationen unmöglich macht. Dies liegt nicht so sehr an der Ungenauigkeit der Simulationsergebnisse, sondern daran, dass zufällige Fluktuationen und nichtlineare Effekte die Existenz eines klar definierten kritischen Wellenvektors ausschließen. Zu früheren Zeiten als den eingezeichneten beeinflussen zufällige Fluktuationen das Verhalten so stark, dass ein exponentielles Verhalten nicht sichtbar ist.

In Abbildung 3.12 sind die Relaxationsraten, die aus den Simulationen und den DSCFT- bzw. EPD-Berechnungen hervorgehen, abgebildet. Schaubild 3.12a) zeigt das Monte Carlo Simulationsergebnis für die zwei Zeitintervalle  $7.25 \times 10^5 \leq t \leq 1.5 \times 10^6$  MCS und  $1.92 \times 10^6 \leq t \leq 2.63 \times 10^6$  MCS, für die die Fits in Abbildung 3.11 eingezeichnet sind, und das DSCFT-Ergebnis mit lokaler Dynamik für das Zeitintervall  $0 \leq t \leq 1.0 \times 10^7$  MCS; in b) sind die analogen Ergebnisse gezeigt, aber unter Berücksichtigung von Rouse’scher Dynamik mittels DSCFT mit nicht-lokaler Dynamik und EPD. Die kleinen Schaubilder sind die entsprechenden Cahn-Plots, bei denen man  $R(q)/q^2$  über  $q^2$  aufträgt. Bei den Fits in Abbildung 3.11 darf man das exponentielle

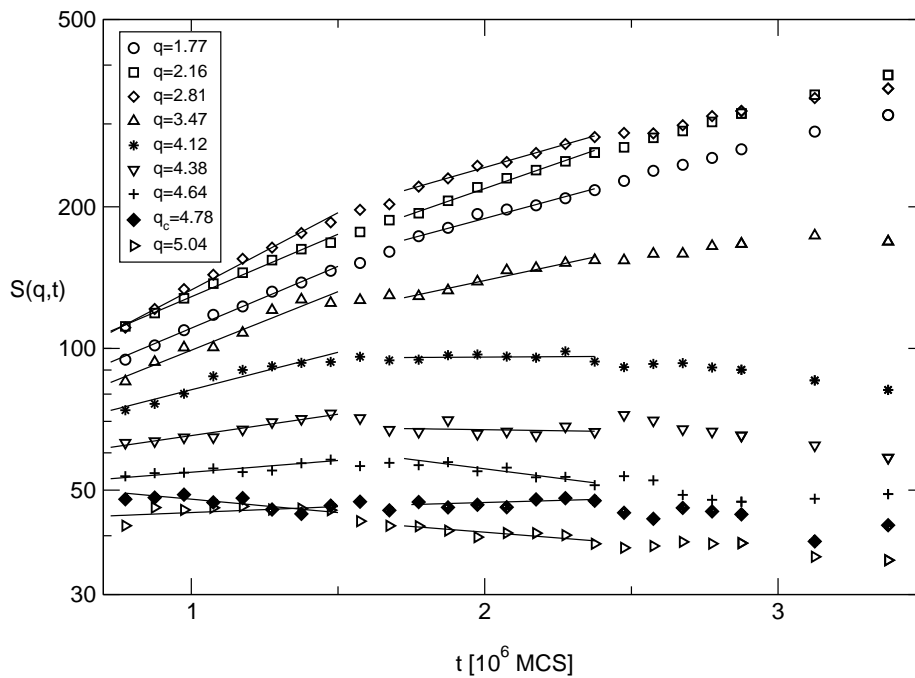


Abbildung 3.11: Ausgewählte Moden des globalen Strukturfaktors, die sich aus den Monte Carlo Simulationen ergeben, als Funktion der Zeit. Die angegebenen  $q$ -Werte sind in Einheiten von  $1/R_e$  zu verstehen.

Verhalten nur im ersten Intervall für das bei früher spinodaler Entmischung erwartete halten. Das spätere Intervall ist zu kurz, um die Abweichung vom exponentiellen Verhalten aufzulösen. Die Relaxationsrate für das spätere Zeitintervall darf daher nur als Hinweis für eine Veränderung im Verhalten der Moden interpretiert werden.

Wie schon bei dem Vergleich der globalen Strukturfaktoren sichtbar, überschätzt die lokale Dynamik die Relaxationsrate in der Region positiver Relaxationsraten bei Weitem. Auch die maximale Relaxationsrate wird zu einem zu großen Wellenvektor hin verschoben. Betrachtet man den Cahn-Plot zeigt die DSCFT mit lokaler Kopplung ein klares lineares Verhalten, was anhand von Gleichung (3.14) auch für lokale Dynamik zu erwarten war, aber stark von den Simulationsergebnissen abweicht.

Ein Vergleich mit Rouse'scher Dynamik liefert eine wesentlich bessere Übereinstimmung. Zu früheren Zeit findet man eine fast quantitative Übereinstimmung der Monte Carlo Ergebnisse mit den Mean-Field-Berechnungen. Zu späteren Zeiten hingegen bleibt das exponentielle Verhalten in den DSCFT- und EPD-Berechnungen erhalten, die Monte Carlo Simulationen weisen aber ein verändertes Verhalten, nämlich eine Reduktion der Relaxationsrate auf, was auch in experimentellen Studien gefunden wurde [120]. Zu späteren Zeiten hin nimmt der Einfluss zufälliger Fluktuationen zu, was zu einer Veränderung des exponentiellen Verhaltens führt. Im Cahn-Plot erkennt man anhand der SCFT-Ergebnisse, dass Rouse'sche Dynamik zu einem nicht-linearen Verlauf von  $R(q^2)/q^2$  über  $q^2$  führt, wie auch in den Simulationsergebnissen sichtbar

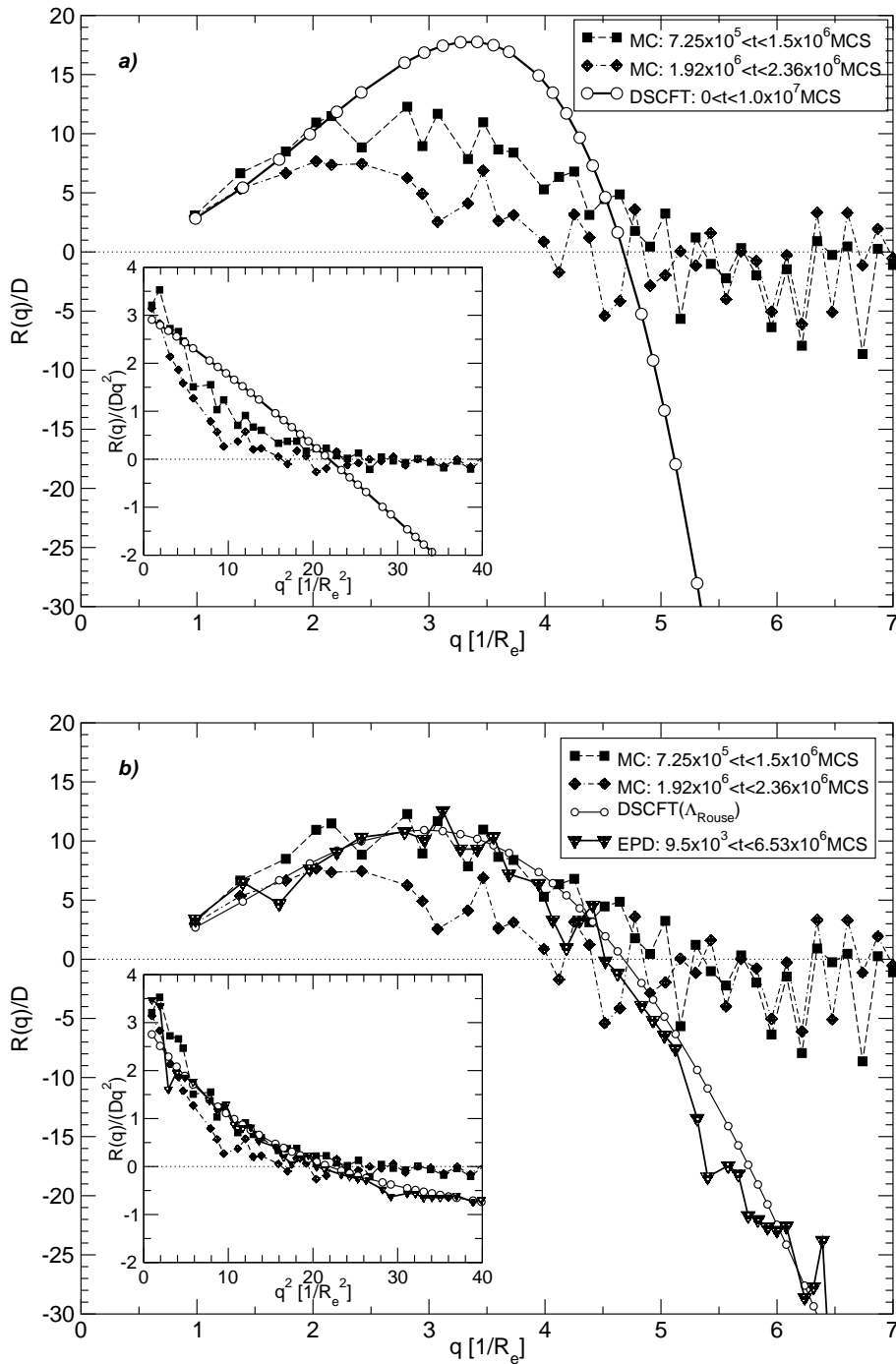


Abbildung 3.12: Entsprechende Relaxationsraten zu Abbildung 3.10. a) vergleicht Monte Carlo Relaxationsraten mit lokaler Dynamik; b) Monte Carlo Ergebnisse mit EPD- und DSCFT-Berechnungen mit Rouse'scher Dynamik. Zu früheren Zeiten findet man im Gebiet positiver Relaxationsraten gute Übereinstimmung, aber das exponentielle Verhalten ändert sich früher in den Monte Carlo Simulationen

ist. Dieses nichtlineare Verhalten ist in früheren Simulationen [108–110] und bei experimentellen Untersuchungen [106, 120, 121] ebenfalls beobachtet worden. Das nichtlineare Verhalten ist nicht nur eine Folge der Rouse’schen Dynamik, sondern folgt auch aus der Tatsache, dass man einen Quench tief in das Zweiphasengebiet betrachtet. Quencht man nämlich nur schwach in das Zweiphasengebiet, gilt  $q_c Re < 1$  [23], was wiederum ein lineares Verhalten im Cahn–Plot hervorbringt, welches in früheren Untersuchungen auch beobachtet wurde [103, 122]. Die Phasentrennung nach einem solchen Quench ist in einer Polymermischung aber nahezu äquivalent mit der in einer Mischung aus kleinen Molekülen, was die Untersuchung des Einflusses der Einzelkettendynamik uninteressant macht.

Betrachtet man außerdem die Relaxationsrate der Wellenvektoren, deren Länge größer als  $q_c$  ist, stellt man fest, dass die DSCFT– und die EPD–Berechnungen eine Dämpfung der Moden bewirkt, die Relaxationsrate in den Monte Carlo Simulationen aber um die Null fluktuiert. Wie bereits erwähnt, liegt der Grund hierfür in der Vernachlässigung zufälliger Fluktuationen in den Mean–Field–Rechnungen. Ohne Fluktuationen müssten diese Moden einfach immer kleiner werden, bis sie verschwinden. In einem realen System unterliegen die Dichtemoden aber zufälligen Fluktuationen, die den Prozess der Reduktion der Moden überdecken, so dass in diesem Wellenlängenbereich eigentlich kein exponentielles Verhalten auftreten kann und somit auch keine Relaxationsrate definiert werden kann. Der Einfluss zufälliger Fluktuationen ist auch in Abbildung 3.10, in dem die globalen Strukturfaktoren gezeigt sind, sichtbar: Die rechte Seite der Peaks, die mit der DSCFT–Methode gewonnen wurden, fällt wesentlich schneller auf Null ab gegenüber den Simulationen. Außerdem zeigen die Monte Carlo Kurven im Bereich um das Mean–Field  $q_c$  keinen eindeutigen Schnittpunkt, den es durch zufällige Fluktuationen auch nicht geben kann.

Insgesamt lässt sich sagen, dass der Einfluss der zufälligen Fluktuationen auf das frühe Stadium der spinodalen Entmischung auf Längenskalen größer  $\lambda_c = 2\pi/q_c$ , wie erwartet [103], nur einen geringen Einfluss hat, sehr wohl jedoch auf kleineren Längenskalen. Außerdem bestimmen die Fluktuationen die Dauer des exponentiellen Verhaltens der Dichtemoden, da sie dazu führen können, dass eine Mode frühzeitig in das nichtlineare Regime gebracht wird.

## 3.7 Der Einfluss von zufälligen Fluktuationen

Um die Gültigkeit der im vorherigen Abschnitt gemachten Aussagen über den Einfluss der Fluktuationen zu überprüfen, müssen DSCFT– und EPD–Berechnungen mit Fluktuationen durchgeführt werden. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, dass die in Abschnitt 2.3 vorgestellte Methode zur Berücksichtigung zufälliger Fluktuationen zu korrekten Ergebnissen führt. Anschließend wird wiederum der Vergleich mit Monte Carlo Simulationsergebnissen unternommen.

### 3.7.1 Dichtefluktuationen in einer homogenen Mischung

In Abschnitt 2.3 wurde aufgezeigt, wie man bei der Integration der Diffusionsgleichung mittels diskreter Zeitintervalle Fluktuationen berücksichtigen kann, die dem Fluktuations–Dissipations–Theorem gehorchen. Zur Überprüfung dieser Methode werden die Dichtefluktuationen in einem

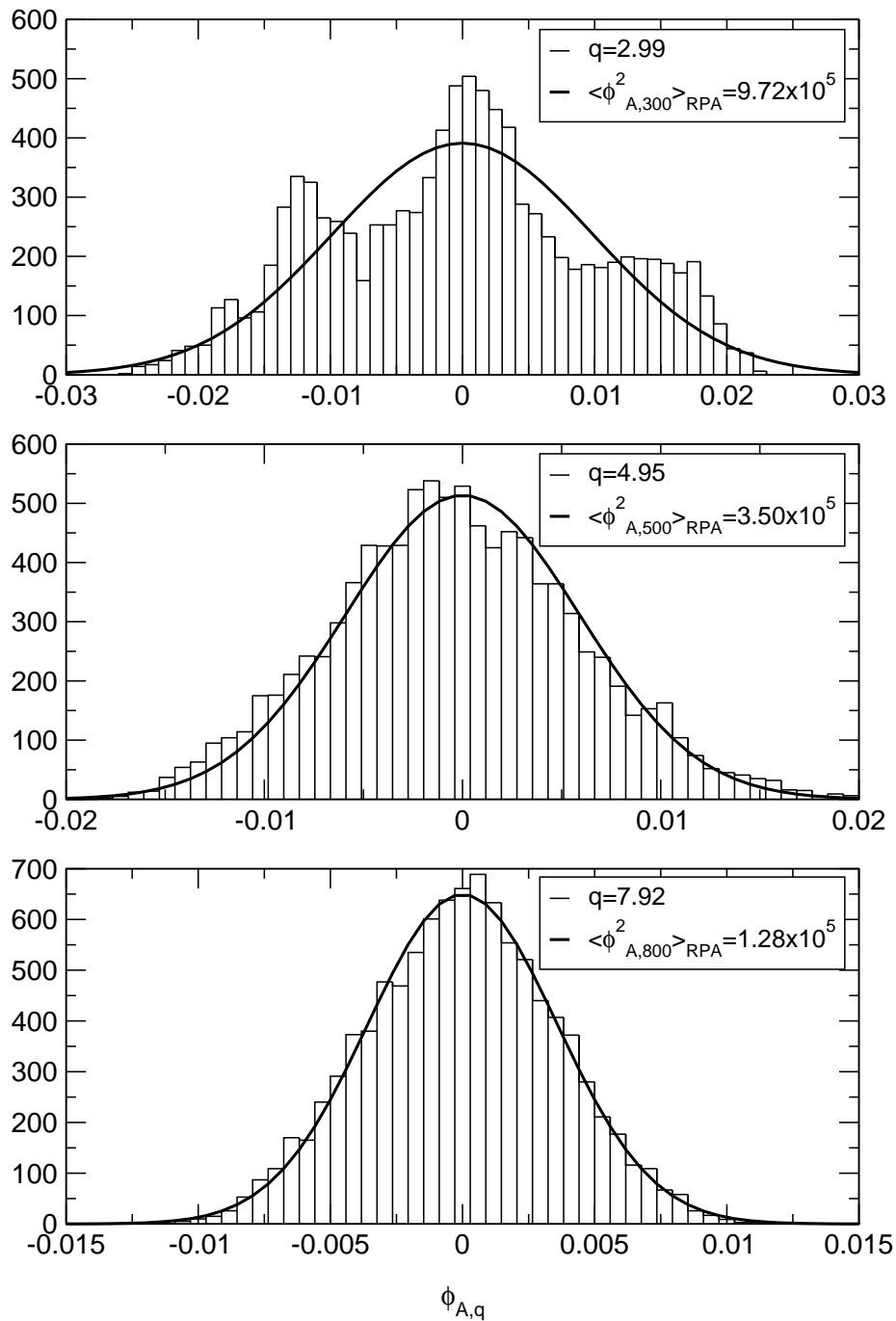


Abbildung 3.13: Häufigkeitsverteilungen einzelner ausgewählter Dichtemoden, wie sie aus 10 000 Schnappschüssen der Konfiguration eines homogenen Systems mit  $\chi N = 1.8$ , das nur zufälligen Fluktuationen unterliegt, resultiert. Angegebene Wellenvektoren sind wieder in Einheiten von  $1/R_e$  zu verstehen. Die dicken Linien sind Gauß'sche Fits, wobei die Standardabweichung durch Gleichung (3.21) festgelegt wurde.

eindimensionalen, homogenen System,  $\chi N = 1.8$ , der Länge  $L = 6.35R_e$  untersucht. Es wird eine symmetrische Zusammensetzung  $\bar{\phi}_A = \bar{\phi}_B = 0.5$  gewählt, wobei angenommen wird, dass das System jeweils aus 2000 A- und 2000 B-Polymeren besteht. Die Kettenlänge wurde  $N = 64$  gesetzt. Während den DSCFT-Berechnungen mit lokaler Dynamik werden 10 000 Momentaufnahmen der Konfiguration gespeichert. In Abbildung 3.13 sind die Verteilungsfunktionen einiger beliebig ausgewählter Dichtemoden  $\phi_{A,q}$  aufgezeigt. Diese Verteilungsfunktion gibt die Häufigkeit an, mit der die Dichtemode einen bestimmten Wert annimmt.

Für ein homogenes System erwartet man aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes, dass die Verteilungsfunktionen der Dichtemoden einer Gauß-Verteilung folgen. Die Standardabweichung dieser Verteilungen ist gerade der globale Strukturfaktor, der durch  $\langle |\phi_{A,q}|^2 \rangle$  definiert ist. Im Rahmen der RPA gilt also für die Standardabweichung der Dichtemoden [7], siehe auch Gleichung (1.42):

$$\frac{1}{\langle |\phi_{A,q}|^2 \rangle_{\text{RPA}}} = \rho V \left( \frac{1}{\bar{\phi}_A N g_D(x)} + \frac{1}{\bar{\phi}_B N g_D(x)} - 2\chi \right) \stackrel{\bar{\phi}_A=0.5}{=} \rho V \left( \frac{4}{N g_D(x)} - 2\chi \right) \quad (3.21)$$

mit der Debye-Funktion  $g_D(x)$  von Gleichung (1.20) und  $x = q^2 R_e^2 / 6$ . Die in Abbildung 3.13 eingezeichneten Gauß-Kurven sind Fits an die aus den Rechnungen bestimmten Verteilungen, wobei die Standardabweichung gerade gemäß Gleichung (3.21) vorgegeben wurde. Die für die Dichtemoden gemessenen Mittelwerte  $\langle |\phi_{A,q}|^2 \rangle$  werden in Abbildung 3.14 mit den entsprechenden Werten der RPA verglichen. Für große  $q$  ist die Übereinstimmung sehr gut, für kleine Werte

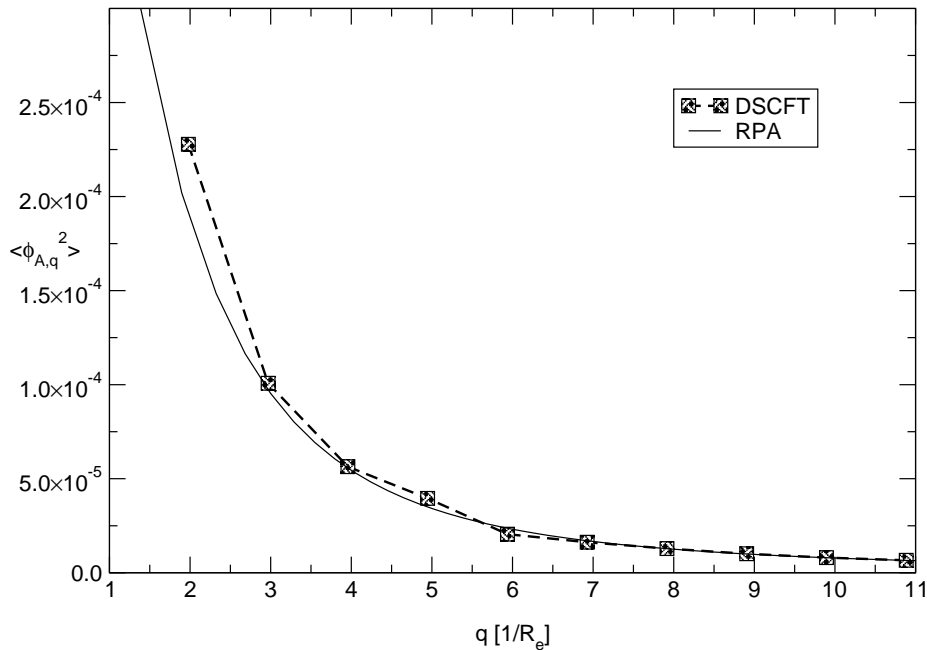


Abbildung 3.14: Vergleich der durch DSCFT-Berechnungen erzielten Mittelwerte  $\langle |\phi_{A,q}|^2 \rangle$  mit den gemäß RPA erwarteten Mittelwerten als Funktion des Wellenvektors



jedoch nicht ganz so gut. Das liegt daran, dass die Fluktuationen der Dichtemoden bei kleinen Wellenvektoren sehr große Korrelationszeiten haben. Für den kleinsten gezeigten Wellenvektor  $q = 4\pi/L$  und eine Diffusionskonstante von  $D = 6.77 \times 10^8 R_e^2/\text{MCS}$  liegt die Korrelationszeit gemäß Gleichung (1.90) in der Größenordnung von  $3 \times 10^7$  MCS. Da insgesamt  $2.5 \times 10^8$  MCS bei den Rechnungen durchgeführt wurden, sind die 10 000 Konfigurationen nicht unabhängig voneinander und die Anzahl betrachteter Konfigurationen ist zu gering.

### 3.7.2 Fluktuationen in der EPD–Methode

In der EPD–Methode wird das System nur durch den Ordnungsparameter  $W = W_A - W_B$  beschrieben. Analog zur Methode der DSCFT können in dieser Methode gemäß Gleichung (2.51) zufällige Fluktuationen berücksichtigt werden, die dem Fluktuations–Dissipations–Theorem gehorchen. Bei Betrachtung desselben homogenen Systems wie im vorherigen Abschnitt, erwartet man ebenso eine Gauß’sche Verteilung der Feldmoden  $W_q$ . Es wurden wieder 12 Basisfunktionen für die Berechnungen und 10 000 Momentaufnahmen zur Bildung der Verteilungen bzw. Mittelwerte verwendet. In Abbildung 3.15 sind die Verteilungen von drei Feldmoden  $W_q$  dargestellt. Offensichtlich findet man die erwartete Gauß’sche Form der Verteilungsfunktion. Um diese Feldfluktuationen physikalisch zu interpretieren benötigt man einen Zusammenhang zwischen diesen und den Dichtefluktuationen. In Abschnitt 2.3.1 wurden folgende Zusammenhänge zwischen den Mittelwerten der Dichtemoden und der Feldmoden aufgezeigt:

$$\begin{aligned} \langle W_q \rangle &= -2\chi N \langle \Phi_q \rangle \\ \langle |W_q|^2 \rangle &= -\frac{2N\chi N}{\rho V} + 4(\chi N)^2 \langle |\Phi_q|^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.22)$$

Es gilt  $\Phi_q = \Phi_{A,q} - \Phi_{B,q}$ . Die in Abbildung 3.15 eingezeichneten Gauß–Funktionen sind wieder Fits an die aus den Rechnungen gewonnenen Verteilungen, wobei die Standardabweichung durch den RPA Strukturfaktor zu  $\langle |W_q|^2 \rangle_{\text{RPA}} = -\frac{2N\chi N}{\rho V} + 4(\chi N)^2 \langle |\Phi_q|^2 \rangle_{\text{RPA}}$  festgesetzt wurde. Vergleicht man, wie in Abbildung 3.16, die gemessenen Mittelwerte  $\langle |W_q|^2 \rangle$  in Abhängigkeit des Wellenvektors mit denen, die sich mit Hilfe der RPA ergeben, stellt man wieder eine sehr große Übereinstimmung fest. Nur im Bereich kleiner Wellenvektoren treten größere Differenzen auf, die wie zuvor damit zu begründen sind, dass die 10 000 Schnappschüsse für kleine Wellenvektoren nicht unabhängig von einander sind, und somit keine ausreichende Anzahl Konfigurationen betrachtet wurde. Damit ist auch gezeigt, dass die Näherung  $\langle |W_q|^2 \rangle_{\text{EPD}} \approx \langle |W_q|^2 \rangle$  von Abschnitt 2.3.1 gut erfüllt wird.

Um nochmals zu verdeutlichen, dass man mit Hilfe der DSCFT– und der EPD–Methode tatsächlich einen linearen Zusammenhang zwischen den Dichte– und den Feldfluktuationen findet, sind in Abbildung 3.17 die Mittelwerte  $\langle |\Phi_q|^2 \rangle$ , die aus den DSCFT–Rechnungen hervorgehen, gegen die Mittelwerte  $\langle |W_q|^2 \rangle$ , die aus EPD–Rechnungen resultieren, aufgetragen. Die Punkte auf der linken Seite des Schaubildes entsprechen großen Wellenvektoren, auf der rechten Seite kleinen. Das lineare Verhalten wird offensichtlich wiedergegeben und stimmt gut mit den entsprechenden RPA–Ergebnissen überein.

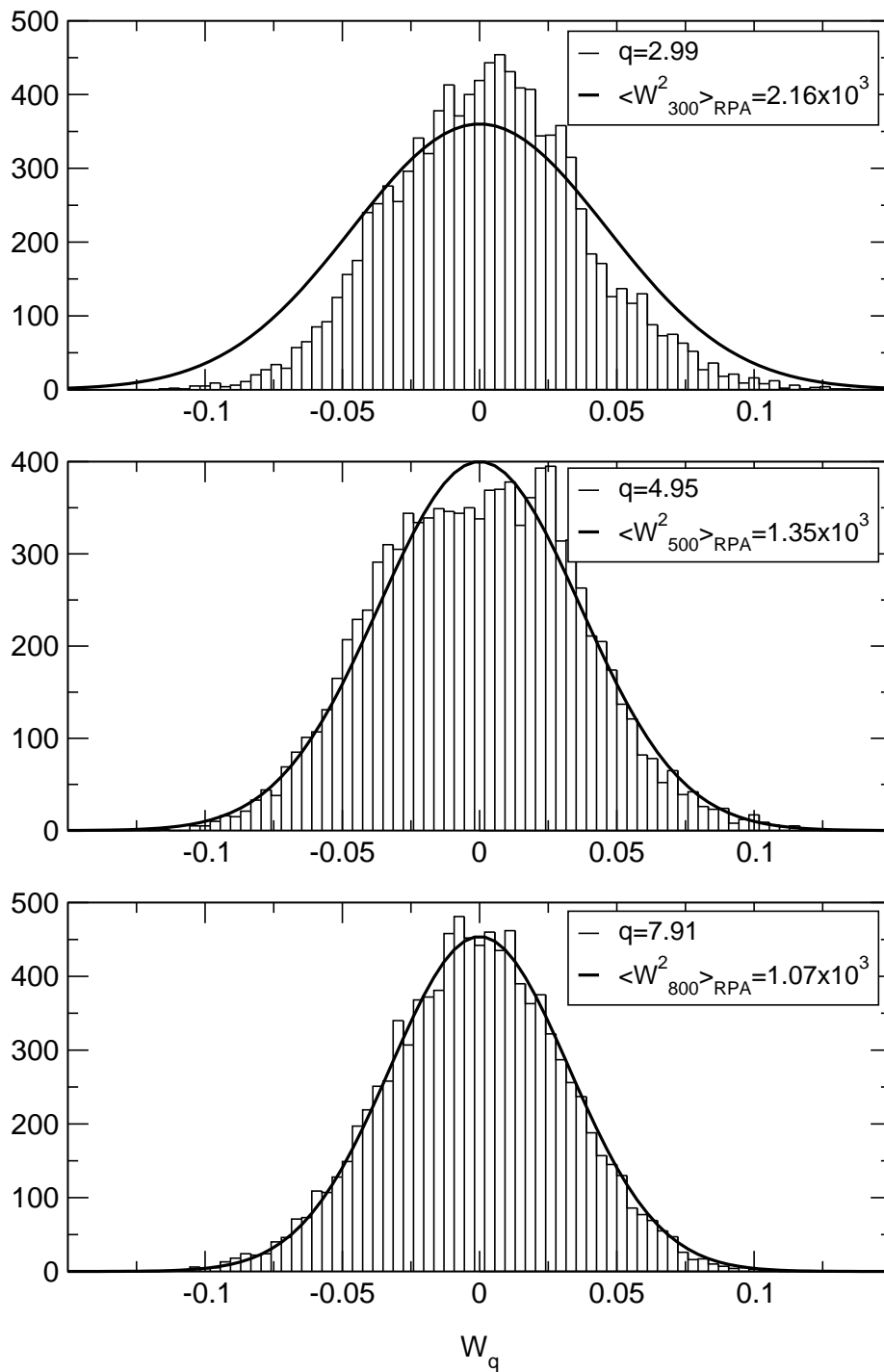


Abbildung 3.15: Häufigkeitsverteilungen einzelner Feldmoden  $W_q$ . Die dicken Linien sind Gauß'sche Fits an diese Verteilungen, wobei die Standardabweichung durch RPA vorgegeben wurde.

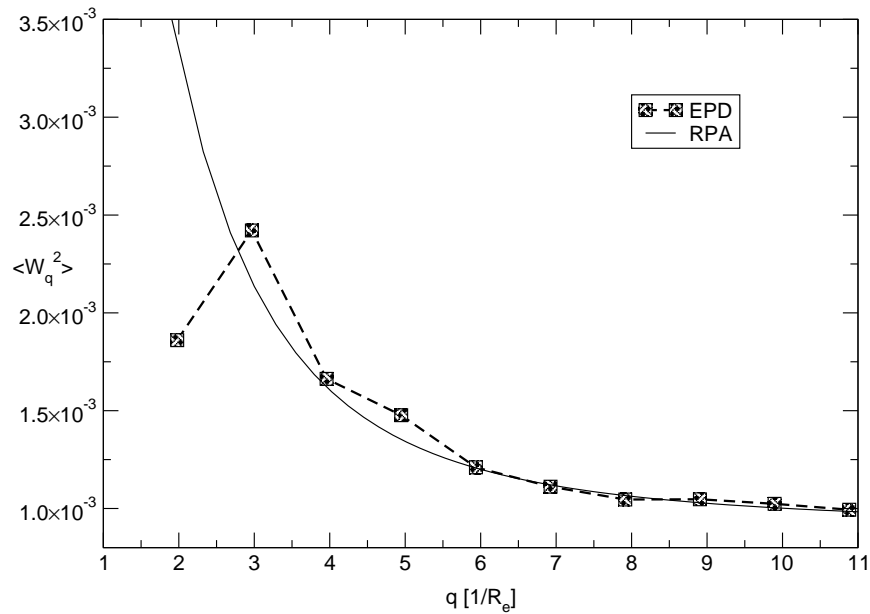


Abbildung 3.16: Vergleich der gemessenen Mittelwerte  $\langle |W_q|^2 \rangle$  mit den durch Gleichung (2.64) und Benutzung des RPA Strukturfaktors erwarteten Mittelwerten. Der Zusammenhang zwischen Feld- und Dichtemittelwerten von Gleichung (2.64) wird bestätigt.

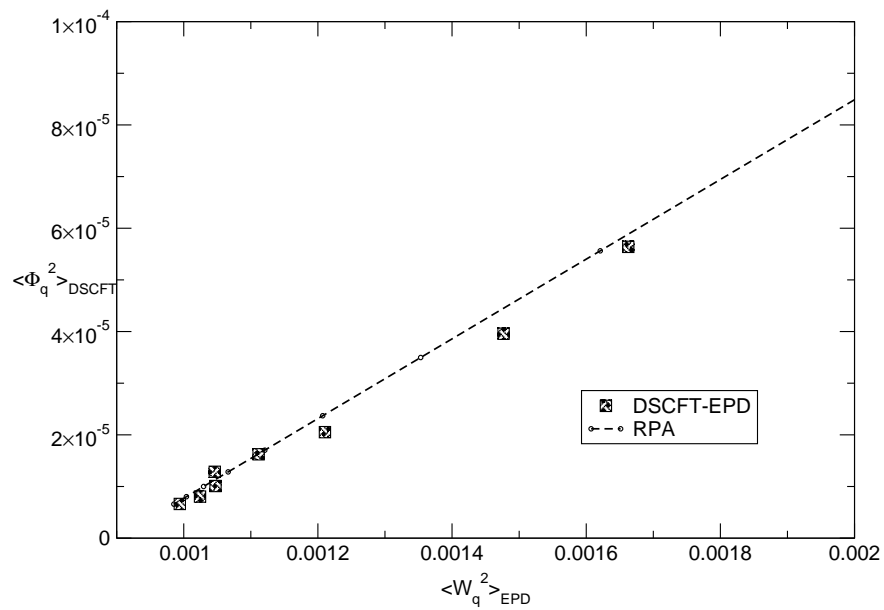


Abbildung 3.17: Das in Gleichung (2.64) ausgedrückte lineare Verhalten wird sehr gut wiedergegeben, wenn man  $\langle |\Phi_q|^2 \rangle$  aus DSCFT-Berechnungen, über  $\langle |W_q|^2 \rangle$  aus EPD-Rechnungen aufträgt. Die Punkte auf der rechten Seite entsprechen kleinen, die auf der linken Seite großen Wellenvektoren.

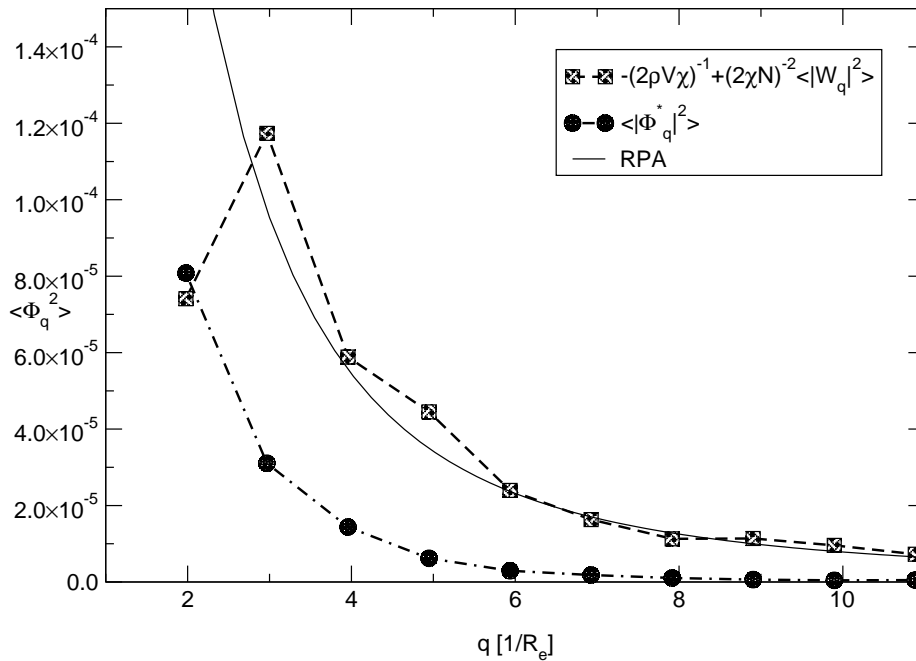


Abbildung 3.18: Veranschaulichung, dass zur Berechnung von Mittelwerten der Dichtefluktuationen zuerst über die Felder gemittelt werden muss und dann die Dichtemittelwerte daraus berechnet werden können. Die Mittelwerte  $\langle |\Phi_q^*|^2 \rangle$  liegen deutlich unter den physikalischen Mittelwerten.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass nur die obigen Relationen von Gleichung (3.22) zwischen der mittleren Dichte und dem mittleren Feld benutzt werden dürfen, um in der EPD-Methode mit zufälligen Fluktuationen Rückschlüsse auf die Dichte zu ziehen. In Abschnitt 2.2.1 wurden zwei Möglichkeiten bei Vernachlässigung von Fluktuationen gezeigt, wie man aus den Feldern die Dichte berechnen kann. Sofern man nur eine einzelne Konfiguration betrachtet, dürfen diese Methoden verwendet werden, um einen möglichen gültigen Schnappschuss der Dichtekonfigurationen zu erhalten. Interessiert man sich aber für gemittelte Größen, liefert die Verwendung dieser Umrechnung von Feldern nach Dichten und die anschließende Mittelung der ‚Dichte‘ andere Ergebnisse als man bei einer Mittelung der Felder mit anschließender Umrechnung zu Mittelwerten der Dichte erhält. Dies ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Hier sind die Mittelwerte  $\langle |\Phi_{A,q}^* - \Phi_{B,q}^*|^2 \rangle$ , die sich ergeben, wenn man zuerst die Dichten  $\phi_A^*$  bzw.  $\phi_B^*$  gemäß der Definition (2.30) für jeden Zeitschritt berechnet und anschließend mittelt, und die Mittelwerte  $\langle |\Phi_q|^2 \rangle$ , die sich aus Mittelung der Felder und anschließender Umrechnung ergeben, jeweils als Funktion des Wellenvektors  $q$  aufgezeigt. Man erkennt, dass der Mittelwert stark unterschätzt wird, wenn man zuerst versucht die Dichten zu berechnen und dann zu mitteln. Den physikalisch erwarteten Wert erhält man nur, wenn man die Mittelung über die Felder zuerst ausführt, und danach Rückschlüsse auf die Mittelwerte der Dichte zieht.

Nachdem man sich nun davon überzeugt hat, dass die eingeführte Behandlung der Fluktua-

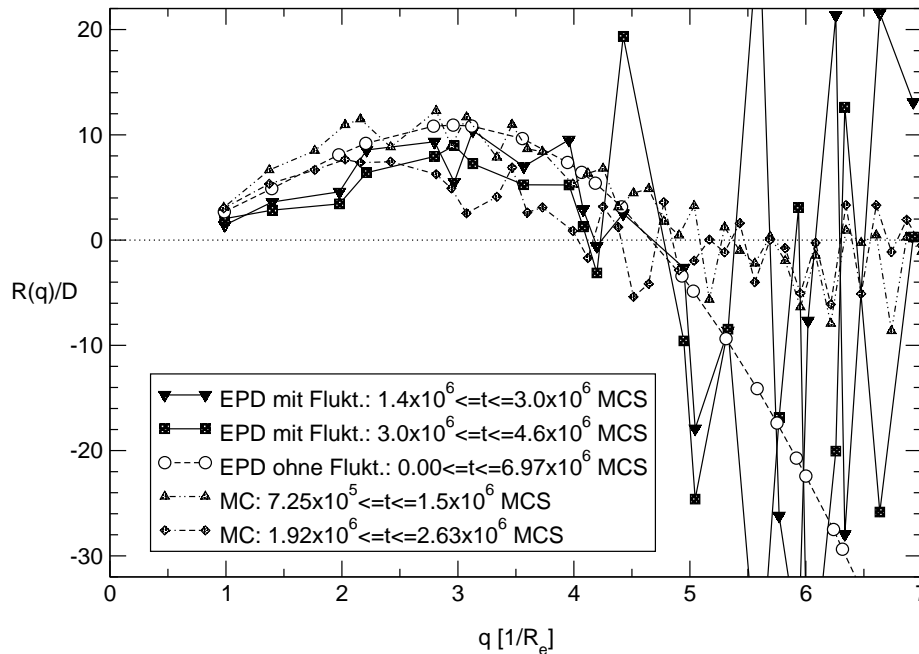


Abbildung 3.19: Relaxationsraten, die sich aus Monte Carlo Simulationen und EPD-Berechnungen mit zufälligen Fluktuationen ergeben, für verschiedene Zeitintervalle. Fluktuationen führen bei beiden Methoden zu einer früheren Veränderung des exponentiellen Verhaltens im Gebiet positiver Relaxationsraten.

tionen korrekt ist, wird der Einfluss der Fluktuationen auf die spinodale Entmischung untersucht.

### 3.7.3 Einfluss zufälliger Fluktuationen auf spinodale Entmischung

Ziel ist es nun, Ergebnisse, die mit Hilfe der EPD-Methode mit Fluktuationen, d.h. unter Berücksichtigung Rouse'scher Dynamik und zufälliger Fluktuationen, gewonnen wurden, mit den Monte Carlo Ergebnissen zu vergleichen. Es wird das gleiche System und der gleiche Quench wie bei dem vorherigen Vergleich zwischen Mean-Field-Rechnungen und Monte Carlo Simulationen betrachtet. Analog zu den Monte Carlo Simulationen benötigt man bei den Mean-Field-Berechnungen mit zufälligen Fluktuationen den zeitlichen Verlauf möglichst vieler unabhängiger Konfigurationen, um zu zuverlässigen Mittelwerten zu gelangen. Da nicht nur DSCFT-Berechnungen sondern auch EPD-Berechnungen in drei Dimensionen sehr langwierig sind, können demnach nur zweidimensionale Berechnungen sinnvoll durchgeführt werden. Es wurden  $8 \times 8$  Basisfunktionen verwendet. Die Mittelung der Felder erfolgte über 64 unabhängige Zeitentwicklungen des Systems. Die aus diesen Rechnungen resultierenden Relaxationsraten für verschiedene Zeitintervalle werden in Abbildung 3.19 mit den entsprechenden Relaxationsraten, wie sie sich aus den Monte Carlo Simulationen ergeben, verglichen.

Zu früheren Zeiten findet man im Gebiet positiver Relaxationsraten, d.h. für  $q < q_c$ , in den Monte Carlo Simulationen und den EPD-Berechnungen mit und ohne Fluktuationen ein sehr

ähnliches Verhalten, wenn auch die Relaxationsrate, die sich aus der EPD-Methode mit Fluktuationen ergibt, tendenziell kleiner ist als die, die man bei Vernachlässigung der Fluktuationen erhält. Monte Carlo Simulationen hatten eine Veränderung des exponentiellen Verhaltens der Dichtemoden bei späteren Zeiten gezeigt. Offensichtlich wird diese Veränderung tatsächlich durch zufällige Fluktuationen verursacht: Die EPD-Berechnungen ohne Fluktuationen zeigen keine Veränderung des exponentiellen Verhaltens der Feld- bzw. Dichtemoden, die Relaxationsrate bleibt während des ganzen betrachteten Zeitraumes nahezu konstant. EPD-Berechnungen mit Fluktuationen hingegen zeigen gerade das Verhalten der Monte Carlo Simulationen. Die Relaxationsrate wird nämlich zu späteren Zeiten zu kleineren Werten hin verschoben. Im Bereich  $q > q_c$  wird, wie auch zu erwarten war, die Dämpfung der Dichte- bzw. Feldmoden bei Berücksichtigung zufälliger Fluktuationen vollständig unterdrückt. Stattdessen fluktuieren die Moden um den Wert Null. Für  $q > q_c$  findet man also kein exponentielles Verhalten der Moden, was sich in den starken Fluktuationen der Relaxationsrate widerspiegelt.

Weiter ist zu bemerken, dass für ganz frühe Zeiten kein exponentielles Wachstum der Moden gefunden werden kann. Da die Amplituden der Moden in einer homogenen Mischung sehr klein sind, ist es möglich, dass die zufällige Änderung der Dichte bzw. des Feldes während einem Zeitschritt in der gleichen Größenordnung wie die Mode selbst ist. Dieser Prozess schränkt das exponentielle Wachstum der Moden anfänglich stark ein. Erst wenn die Moden eine gewisse Größe erreicht haben, setzt das exponentielle Verhalten ein.

Insgesamt ist der Einfluss zufälliger Fluktuationen während den frühen Stadien der spinodalen Entmischung im Bereich positiver Wachstumsraten gering, verhindert aber auf kleineren Längenskalen die Unterdrückung der Moden. Zu späteren Zeiten werden zufällige Fluktuationen immer wichtiger, da sie eine Veränderung des exponentiellen Verhaltens der Dichte- oder Feldmoden verursachen.

# Kapitel 4

## Dünne Polymerfilme

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Ergebnisse sind gültig für ein System im Bulk, das durch keine äußeren Einflüsse gestört wird. Betrachtet man aber genauer, wie tatsächliche Experimente mit Polymeren durchgeführt werden müssen, stellt man fest, dass solche Idealbedingungen nur selten vorherrschen. Eine Polymermischung muss zum Beispiel zu ihrer Untersuchung auf ein Substrat aufgebracht werden, welches mit den Polymeren wechselwirken kann. Die andere ‚Seite‘ der Mischung wird entweder von einer anderen Wand oder der Luft begrenzt. Diese Begrenzungen bewirken, dass die Oberfläche der Polymermischung rauh ist, sei es durch die Unebenheit des Substrates oder durch Ausbildung von Kapillarwellen an der Grenzfläche zwischen Luft und Polymer. Häufig ist auch die Ausdehnung der untersuchten Polymersysteme nur sehr gering, insbesondere wenn experimentelle Methoden verwendet werden, deren Auflösung tiefenabhängig ist, wie dies zum Beispiel bei der *Nuclear Reaction Analysis* (NRA) der Fall ist. Versucht man experimentelle Ergebnisse mit Hilfe von erwarteten Bulkigenschaften zu erklären, ist es daher nicht verwunderlich, dass man häufig zu Fehlinterpretationen geleitet wird. Deshalb benötigt man ein grundsätzliches Verständnis, wie das erwartete Verhalten durch solche äußeren Einflüsse, wie Dicke eines Filmes oder Wechselwirkung mit äußeren Begrenzungen, verändert wird. In diesem Teil der Arbeit wird vor allem die Dynamik in dünnen Filmen, die durch zwei glatte, harte Wände begrenzt werden, untersucht. Die Wände werden entweder so modelliert, dass sie beide die gleiche Sorte Polymere bevorzugen oder jede Wand jeweils eine andere Sorte. Im folgenden Abschnitt wird zuerst einmal eingeführt, welche Gleichgewichtsphänomene in dünnen Polymerfilmen erwartet werden.

### 4.1 Einführung

Bei der Untersuchung dünner Polymerfilme gibt es im Wesentlichen zwei Einflüsse, die sowohl die Gleichgewichtseigenschaften als auch das dynamische Verhalten beeinflussen können. Dies ist zum einen die eingeschränkte Geometrie, d.h. das bloße Vorhandensein äußerer Wände, zum anderen die mögliche Wechselwirkung der Polymere mit diesen Wänden. Substrate, auf die Polymerschmelzen aufgebracht werden, das Vakuum oder auch die Luft sind dabei als Wände zu interpretieren. Gerade das Wechselspiel zwischen diesen *Confinement*-Effekten, die die Probe

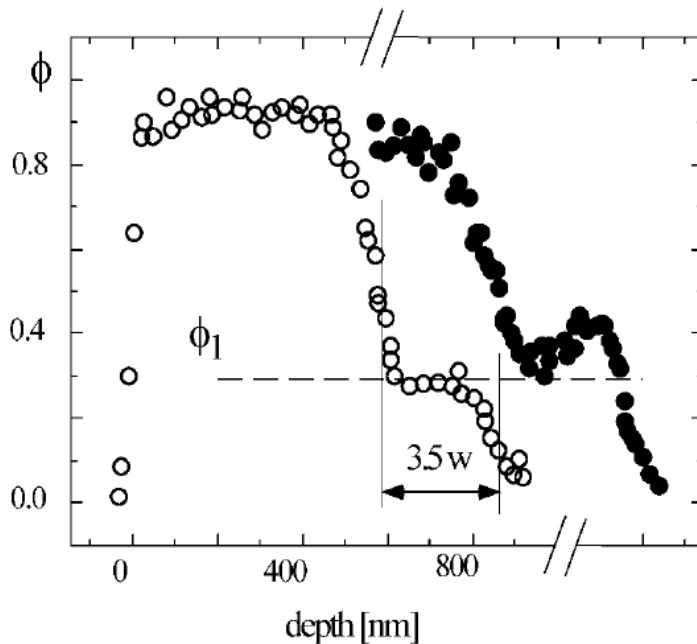


Abbildung 4.1: Dichteprofile von dPS als Funktion des Abstands von der Oberfläche des Films. Auf der rechten Seite des Schaubildes befindet sich das Substrat. Ausgefüllte Symbole kennzeichnen die Verwendung von  $\text{SiO}_2$  als Substrat; bei den anderen Symbolen wurde Gold als Substrat benutzt. (Entnommen aus [123])

räumlich einschränken, und den verschiedenen Wechselwirkungen mit den Wänden führen zu einer großen Vielfalt verschiedener Phasen, die sich ausbilden können. Dieses Wechselspiel produziert aber nicht nur vielfältige interessante Gleichgewichtsphasen, sondern wirft auch sehr viele interessante Fragen zur Dynamik der Übergänge zwischen diesen Phasen auf.

Experimentell hat insbesondere die Entwicklung der NRA-Spektroskopie [123, 124], die es ermöglicht, Dichteprofile senkrecht zu den Wänden zu messen, dazu beigetragen, dass diese Einflüsse untersucht werden können. Um exemplarisch zu zeigen, wie Wände auf experimentelle Ergebnisse Einfluss nehmen können, werden in Abbildung 4.1 die mit Hilfe der NRA-Spektroskopie gemessenen Dichteprofile von deuteriertem Polystyrol (dPS) in einer Polymermischung aus deuteriertem und protoniertem Polystyrol (hPS) aufgezeigt. Die Mischungen wurden jeweils auf zwei verschiedene Substrate aufgebracht. (Entnommen aus [123]). Die linke Seite des Schaubildes entspricht dem Vakuum, die rechte dem jeweiligen Substrat. Dabei wurde eine dünne Schicht hPS direkt auf das Substrat gebracht und darüber eine doppelt so dicke Schicht dPS. Die zwei verschiedenen Substrate waren Gold –in Abbildung 4.1 durch nicht ausgefüllte Symbole gekennzeichnet– und  $\text{SiO}_2$  –ausgefüllte Symbole. Die zwei Proben wurden anschließend für ca. einen Monat bei  $170^\circ\text{C}$  äquilibriert. Das Vakuum bevorzugt dPS, so dass das dPS-Dichteprofil in Abbildung 4.1 links einen sehr großen Wert annimmt und auf der rechten Seite, wo die Mischung mit dem Substrat in Kontakt tritt, einen kleinen Wert annimmt. Betrachtet man das Dichteprofil der Probe mit dem Substrat aus Gold, stellt man fest, dass sich eine hPS-reiche Phase am Substrat ausbildet, und die dPS-Dichte den unteren Koexistenzwert  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}$ , den man deutlich aus dem gebildeten Plateau in der Dichte ablesen kann, annimmt. Das Plateau ist so breit, dass man aus dieser Messung den Koexistenzwert  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}$  tatsächlich bestimmen kann. Betrachtet man allerdings das Ergebnis für den Film, der auf  $\text{SiO}_2$  aufgebracht wurde, ändert



sich die Situation drastisch. Nachdem das Gold mit den Polymeren nicht wechselwirkt, bevorzugt das SiO<sub>2</sub> deutlich dPS. Dies führt zu einer Erhöhung des Dichteprofiles in der unmittelbaren Umgebung des Substrates, was wiederum dazu führt, dass der Koexistenzwert nicht eindeutig gemessen werden kann. Dies zeigt deutlich, dass man bei experimentellen Messungen beachten muss, dass die jeweilige Versuchsanordnung einen wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse hat, und diese Einflüsse bei der Auswertung berücksichtigt werden müssen.

Um erste theoretische Vorhersagen über die zu erwartenden Phasen zu machen, lässt sich analog zum de Gennes–Flory–Huggins freie Energiefunktional auch die freie Energie für einen dünnen Film zwischen zwei Wänden aufstellen [125–129]. Man betrachtet nun die freie Energie pro Flächenelement  $A$ , welches parallel zu den Wänden angeordnet ist:

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B T A} = \int_0^\Delta dx \left\{ f_{\text{FH}}(\phi(x)) + k(\phi) [\nabla\phi(x)]^2 \right\} + f_s^L(\phi_s^L) + f_s^R(\phi_s^R) \quad (4.1)$$

$f_{\text{FH}}$  ist die Flory–Huggins freie Energie, wie sie in Gleichung (1.34) gegeben ist;  $k(\phi)$  ist der Vorfaktor zum quadratischen Gradiententerm, der sich gemäß Gleichung (1.70) für den SSL und den WSL unterscheidet;  $f_s^L(\phi_s^L)$  bzw.  $f_s^R(\phi_s^R)$  drückt die Wechselwirkung der Polymere mit den Wänden aus. Dabei wird die Reichweite dieser Wechselwirkung meist [130–132] als sehr kurzreichweitig angenommen, so dass  $f_s$  als eine Funktion, die nur von der Dichte  $\phi_s$  an der Wand abhängt, angesehen werden darf. Gewöhnlich [126, 130, 133] verwendet man die ersten zwei Terme der Entwicklung nach der Dichte  $\phi_s$ :

$$f_s^L(\phi_s^L) = \mu_1^L \phi_s^L - \frac{1}{2} g^L (\phi_s^L)^2; \quad f_s^R(\phi_s^R) = \mu_1^R \phi_s^R - \frac{1}{2} g^R (\phi_s^R)^2 \quad (4.2)$$

Der in  $\phi_s$  lineare Term ist eine direkte Folge der anziehenden oder abstoßenden Wechselwirkung mit der Wand, während der quadratische Term einem *Missing–Neighbour*–Effekt angerechnet werden darf. Der Missing–Neighbour–Effekt kommt dadurch zustande, dass den Polymeren an der Wand die Wechselwirkungspartner in einer Raumrichtung fehlen, was meist zu einer Erhöhung der Kompatibilität der verschiedenen Polymere an den Wänden führt, so dass die freie Energie und das Dichteprofil in unmittelbarer Nähe der Wand allein durch die Anwesenheit der Wände beeinflusst werden [131, 134]. Bei dieser Betrachtung werden Änderungen der Kettenkonformationen an den Wänden nicht berücksichtigt. Einige Arbeiten [135, 136] ziehen aufwendigere Ausdrücke für die Oberflächenenergie in Betracht, die auch Dichtegradianten senkrecht zur Wand berücksichtigen.

Die Minimierung der obigen freien Energie gibt wie im Bulkfall, siehe Abschnitt 1.8.1, die Gleichgewichtsdichteprofile vor. Die Minimierung führt zu dieser Euler–Lagrange–Gleichung, siehe auch Gleichung (1.71):

$$\frac{\delta \mathcal{F} / k_B T}{\delta \phi(\mathbf{r})} = \frac{\ln \phi}{N} - \frac{\ln(1-\phi)}{N} + \chi(1-2\phi) - 2k(\phi) \frac{d^2 \phi}{dx^2} - \frac{\partial k(\phi)}{\partial \phi} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = 0 \quad (4.3)$$

Um das Grenzflächenprofil senkrecht zu den Wänden zu bestimmen, muss diese Differentialgleichung gelöst werden. Gegenüber dem Bulkfall wird die Berechnung der Profile allerdings

dahingehend erschwert, dass nun folgende Randbedingungen mitberücksichtigt werden müssen:

$$\begin{aligned} 2k(\phi) \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{z=0} &= -\mu_1^L - g^L \phi_s^L \\ 2k(\phi) \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{z=\Delta} &= -\mu_1^R - g^R \phi_s^R \end{aligned} \quad (4.4)$$

Cahn [132] entwickelte eine Methode, diese Differentialgleichung graphisch zu lösen –die sogenannte *Cahn–Konstruktion* [131, 132, 137]. Es wurden aber auch numerische Methoden zur Lösung dieser Gleichung verwendet [126, 130, 138, 139]. Sie wurden insbesondere zur Untersuchung von Benetzungsübergängen benutzt.

### 4.1.1 Der Einfluss der eingeschränkten Geometrie

Nun sei zuerst eine symmetrische Mischung aus A– und B–Polymeren betrachtet, die zwischen zwei Wänden, die nicht mit den Polymeren wechselwirken, eingesperrt sind. Löst man die obige Gleichung (4.3) für einen Film der Dicke  $\Delta$  bei niedrigeren Temperaturen als der kritischen Temperatur im Bulk, d.h. für  $\chi > \chi_c$ , und geht davon aus, dass die Dichte der A–Polymere in der Mitte des Filmes  $\phi(x = \Delta/2)$  durch den Missing–Neighbour–Effekt größer oder gleich dem Koexistenzwert  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}$  des Bulks ist, findet man zwei stabile Dichteprofile [140], die schematisch in Abbildung 4.2a) dargestellt sind. Es bilden sich also, wie in Abbildung 4.2b) gezeigt,

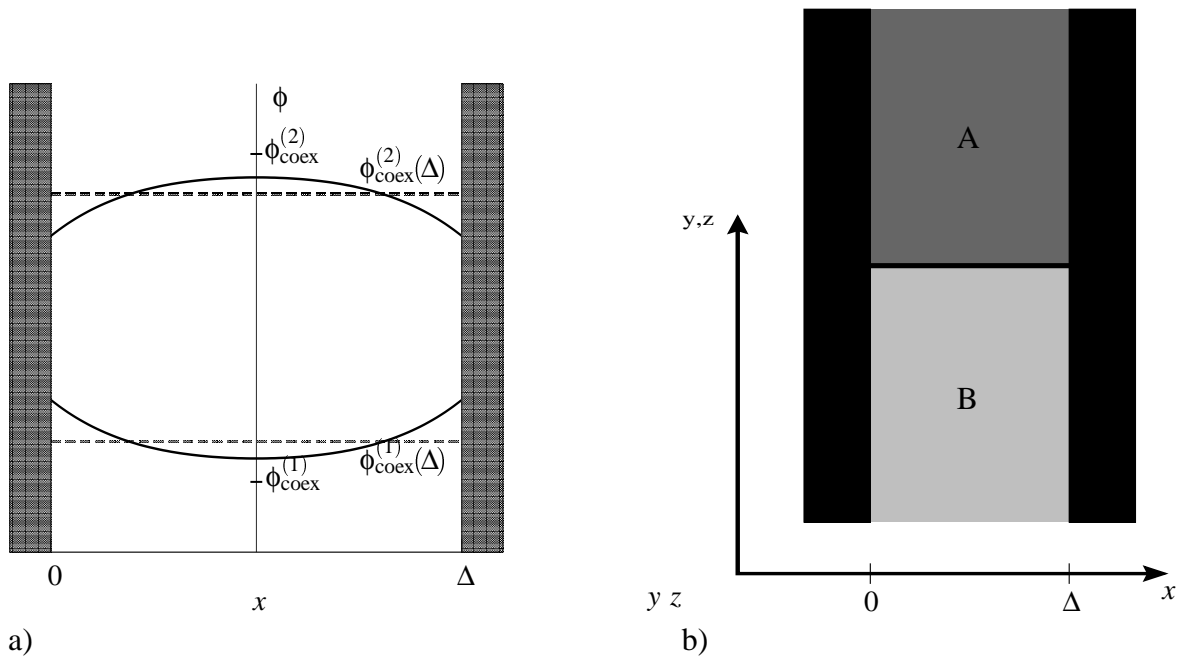


Abbildung 4.2: a) Stabile Dichteprofile, die sich gemäß der Cahn–Konstruktion senkrecht zu den Wänden ergeben. b) Darstellung der Phase, die eine Mischung zwischen zwei neutralen Wänden bei tiefer Temperatur ausbildet.

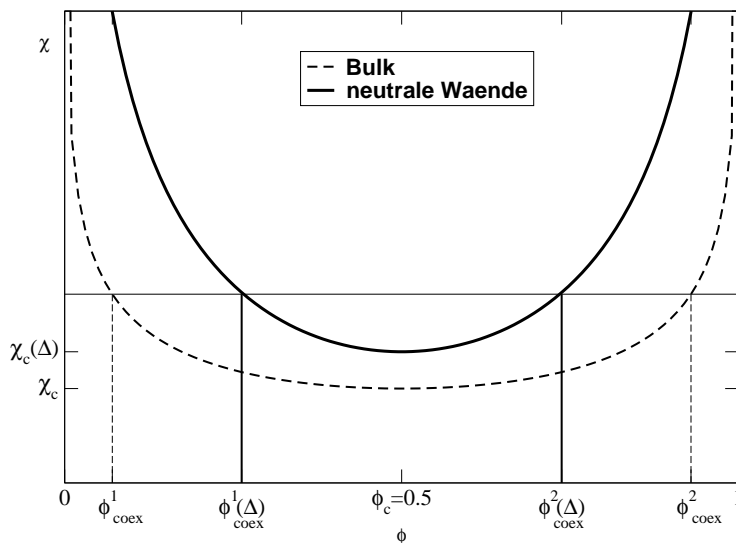


Abbildung 4.3: Phasendiagramm einer Polymermischung, die von zwei neutralen Wänden begrenzt wird.

im Gleichgewicht zwei koexistierende Phasen mit den jeweiligen Dichteprofilen  $\phi_1(x)$  und  $\phi_2(x)$  aus, die durch eine Grenzfläche senkrecht zu den Wänden voneinander getrennt werden. Da eine Grenzfläche senkrecht zu Wänden am kürzesten ist, minimiert diese Anordnung die Energie des Systems. In Abbildung 4.2a) erkennt man deutlich, dass die Dichte der Minoritätskomponente an den Wänden höher als in der Mitte des Films ist. Wie bereits erwähnt, führt der Missing–Neighbour–Effekt zu einer Erhöhung der Kompatibilität an den Wänden. Qualitativ bedeutet dies, dass man an den Wänden einen effektiven Flory–Huggins–Parameter  $\chi_s$  vorfindet, der niedriger ist als der in der Mitte des Films [128, 141, 142]. Damit verschieben sich auch die Koexistenzwerte der Dichte: der untere Wert  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}$  wird vergrößert, der obere  $\phi_{\text{coex}}^{(2)}$  verkleinert. Daraus folgt gerade, dass die Dichten der Minoritätskomponenten zu den Wänden hin zunehmen müssen.

Ist die Dicke des Filmes nur gering, wirkt sich der Missing–Neighbour–Effekt auf den ganzen Film aus, so dass die Koexistenzwerte  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}(\Delta)$  und  $\phi_{\text{coex}}^{(2)}(\Delta)$  innerhalb der Mischungslücke des Bulks anzutreffen sind. Gegenüber der entmischten Phase im Bulk, wo die Dichte weit entfernt von der Grenzfläche den Koexistenzwert, wie er im Phasendiagramm vorgegeben wird, annimmt, ist der Koexistenzwert in einem dünnen Film gerade durch den Mittelwert des Dichteprofiles senkrecht zur Wand gegeben. In der B–reichen Phase gilt:

$$\phi_{\text{coex}}^{(1)}(\Delta) = \frac{1}{\Delta} \int_0^{\Delta} \phi_1(x) dx \quad (4.5)$$

Für die A–reiche Phase gilt der entsprechende Ausdruck. Das schematische Phasendiagramm eines dünnen Polymerfilms ist in Abbildung 4.3 aufgezeigt. Wie im Bulk ist es symmetrisch um  $\phi_c = 0.5$ ; die Koexistenzlinie ist jedoch aus eben erwähnten Gründen zu größeren  $\chi$  hin verschoben.

Monte Carlo Simulationen [141, 143] bestätigen, dass die Anreicherung der Minoritätskomponente an den Wänden, den wesentlichen Beitrag zur Verschiebung der Binodalen liefert. Die Anreicherung findet unabhängig von der Dicke  $\Delta$  des Films auf einer Längenskala, die der Kor-

relationslänge  $\xi$  entspricht, statt. Eine Abweichung der Koexistenzwerte  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}(\Delta)$  und  $\phi_{\text{coex}}^{(2)}(\Delta)$  von den entsprechenden Werten  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}$  und  $\phi_{\text{coex}}^{(2)}$  im Bulk, wird jedoch nur für sehr dünne Filme ( $\Delta < 4\xi$  [141]) sichtbar.

### 4.1.2 Polymermischungen zwischen Wänden mit symmetrischer Wechselwirkung

**Halbunendliche Filme:**  $\Delta \rightarrow \infty$

Aus den vielfältigen Untersuchungen [130, 144] von halbunendlichen Filmen, d.h. von Filmen mit  $\Delta \rightarrow \infty$  und einer anziehenden Wand, ist bekannt, dass ein sogenannter Benetzungsübergang, *Wetting Transition*, auftreten kann. Betrachtet man eine Polymermischung mit einer Temperatur unterhalb der Bulk kritischen Temperatur  $T_c$ , so hat sich diese in zwei koexistierende Phasen getrennt: Eine A-reiche mit  $\phi_{\text{coex}}^{(2)}$  und eine B-reiche mit  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}$ . Die geometrische Anordnung dieser Phasen in der Nähe der Wand kann mit Hilfe des Kontaktwinkels  $\vartheta_{\text{wall}}$  ausgedrückt werden, den den Winkel zwischen der Wand und der Grenzfläche zwischen den zwei Phasen ausdrückt. Ist

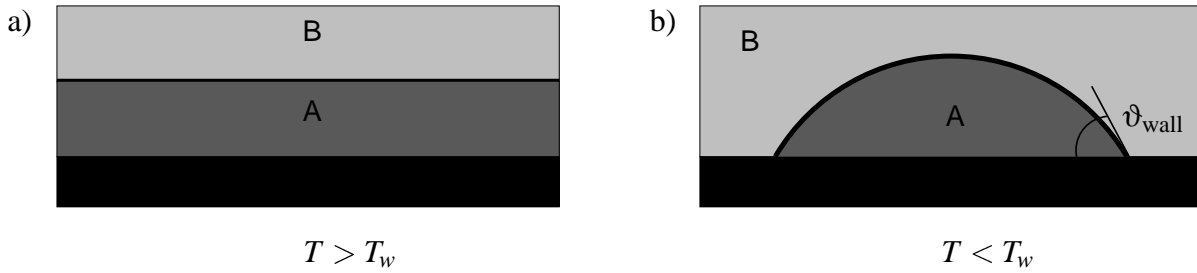


Abbildung 4.4: Veranschaulichung a) vollständiger Benetzung und b) partieller Benetzung

$\vartheta_{\text{wall}} = 0$  bedeutet das, wie in Abbildung 4.4a) dargestellt, dass die A-reiche Phase die Wand vollständig benetzt, und so die B-reiche Phase gar nicht mit der Wand in Kontakt tritt. Ein von Null verschiedener Kontaktwinkel  $\vartheta_{\text{wall}}$  bedeutet eine teilweise Benetzung, wie in Abbildung 4.4b) gezeigt. Welcher Winkel im Gleichgewicht vorherrscht, ist durch die fast 200 Jahre alte Gleichung von Young [145] gegeben:

$$\sigma_{12} \cos \vartheta_{\text{wall}} = \sigma_{1s} - \sigma_{2s} \quad (4.6)$$

$\sigma_{12}$  gibt die Grenzflächenspannung zwischen der A-reichen und B-reichen Phase,  $\sigma_{1s}$  bzw.  $\sigma_{2s}$  die zwischen der B-reichen ( $\phi_{\text{coex}}^{(1)}$ ) bzw. A-reichen ( $\phi_{\text{coex}}^{(2)}$ ) Phase und der Wand an. Da die Grenzflächenspannungen von der Temperatur abhängen, gibt es eine sogenannte *Benetzungstemperatur*  $T_w$ , die den Übergang zwischen der völlig benetzten Phase und der nur teilweise benetzten Phase ausdrückt. Ist die erste Ableitung des Kontaktwinkels nach der Temperatur  $\partial \vartheta_{\text{wall}} / \partial T$  bei  $T_w$  nicht stetig, liegt ein Benetzungsübergang erster Ordnung vor. Mit *kritischem Wetting* bezeichnet man den Übergang zweiter Ordnung, bei dem  $\partial \vartheta_{\text{wall}} / \partial T$  bei  $T_w$  stetig bleibt.

Prinzipiell treten solche Benetzungsübergänge auch in Mischungen aus kleinen Molekülen auf. Die Grenzflächenspannung zwischen der A- und B-reichen Phase ist jedoch bei Polymeren durch die Konnektivität und Länge der Moleküle und dem daraus resultierenden kleinen Wechselwirkungsparameter  $\chi$  wesentlich kleiner als für kleine Moleküle. Die Grenzflächenspannung zwischen den Polymeren und der äußeren Wand ist aber vergleichbar mit der zwischen Wand und kleinen Molekülen, die aus denselben Segmenten aufgebaut sind. Dies bedeutet, dass die Gleichung  $\sigma_{12} = \sigma_{1s} - \sigma_{2s}$ , die gerade den Übergang vorgibt, erfüllt sein sollte für Temperaturen, die wesentlich kleiner als die kritische Temperatur sind; es gilt also üblicherweise [48, 130]  $T_w \ll T_c$ .

Abgesehen von der Möglichkeit, *Wetting*-Phänomene mit Hilfe des Kontaktwinkels auszudrücken, erweist sich auch die Untersuchung der Dichteprofile  $\phi(x)$  senkrecht zur Wand als sehr nützlich. Bevorzugt die Wand A-Polymere, so werden sich diese A-Polymere an der Wand anreichern. Ist die Wand nur teilweise benetzt, wird für die mittlere Dichte an der Wand  $\phi_{\text{coex}}^{(1)} < \phi^s < \phi_{\text{coex}}^{(2)}$  gelten. Die Anreicherungsschicht ist endlich. Tritt vollständige Benetzung der Wand ein, gilt  $\phi_{\text{coex}}^{(2)} \leq \phi^s < 1$ . Die B-reiche Phase ist dann durch eine makroskopisch dicke Schicht an A-Polymeren von der Wand getrennt, wie in Abbildung 4.4a) dargestellt. Die Dicke dieser Anreicherungsschicht divergiert je näher man an die Benetzungstemperatur  $T_w$  kommt. Bei einem Benetzungsübergang zweiter Ordnung ist diese Divergenz glatt. Beim Übergang erster Ordnung nimmt die Dicke der Anreicherungsschicht bei  $T_w$  sprunghaft einen makroskopischen Wert an.

### Endliche Filmdicken

Nachdem vorgestellt wurde, welchen Einfluss Confinement-Effekte oder eine anziehende Wand in halbbunendlicher Geometrie auf das Phasenverhalten einer Polymermischung haben, ist es nicht verwunderlich, dass ein dünner Film mit symmetrischen Wänden, d.h. mit Wänden, die beide die gleiche Sorte Polymere bevorzugen, mehrere stabile Phasen ausbilden kann. Die drei wesentlichen Typen von Phasenkoexistenz [48, 126, 133, 146] sind in Abbildung 4.5 dargestellt, wobei angenommen wird, dass die Wände A-Polymere bevorzugen. Für Temperaturen unterhalb der Benetzungstemperatur  $T_w$ , was der linken Phase von Abbildung 4.5 entspricht, bildet sich eine Grenzfläche senkrecht zu den Wänden aus, wobei die Grenzfläche unter einem Winkel  $\vartheta_{\text{wall}} > 0$  auf die Wand trifft. Betrachtet man Temperaturen, die etwas überhalb der Benetzungstemperatur  $T_w$  liegen, biegt sich die Grenzfläche völlig um, d.h. für den Kontaktwinkel gilt  $\vartheta_{\text{wall}} = 0$ . Die Wände sind dann vollständig benetzt oder *wet*. Für noch höhere Temperaturen  $T > T_c$  wird keine Grenzfläche mehr senkrecht zu den Wänden ausgebildet, vielmehr gibt es zwei Anreicherungsschichten, die in der Nähe der Wand anzutreffen sind.

Das entsprechende schematische Phasendiagramm einer Polymermischung, die sich zwischen zwei Wänden, die beide A-Polymere bevorzugen, befindet, ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Befindet sich die B-reiche Phase in Berührung mit der Wand, wird das Dichteprofil der B-Polymere an den Wänden stark unterdrückt, da die Wände gerade A-Polymere bevorzugen. In der A-reichen Phase hingegen findet man trotz Anziehung der A-Polymere an die Wand bestenfalls eine leichte Erhöhung des Dichteprofiles in der näheren Umgebung der Wand. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erklärt, führt die räumliche Einschränkung zu einer Redukti-

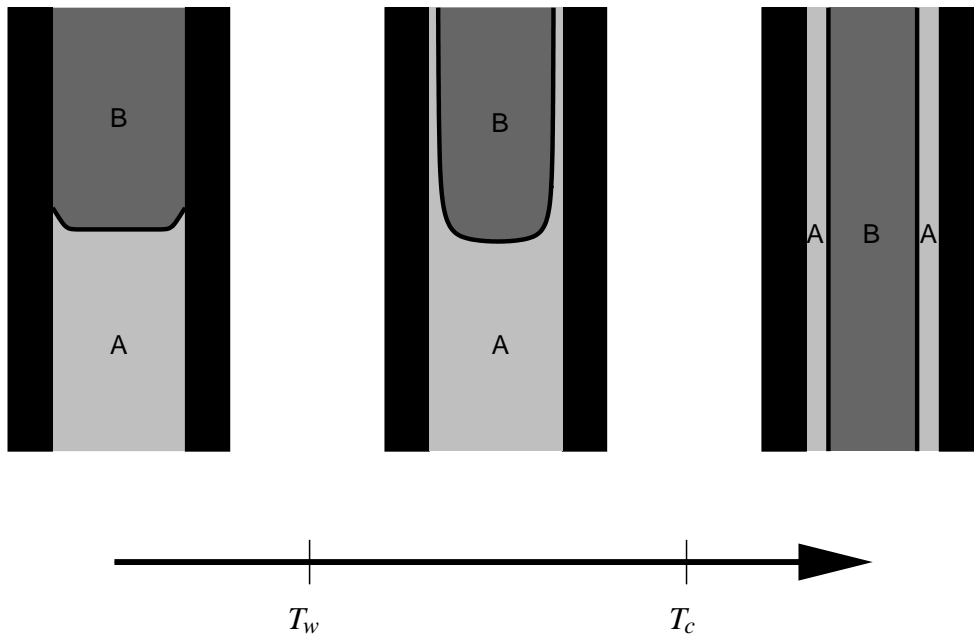


Abbildung 4.5: Mögliche Phasen, die sich zwischen zwei symmetrischen Wänden, die beide A-Polymere bevorzugen, ausbilden können.

on der Inkompatibilität der zwei Sorten Polymere, die zu einer verstärkten Anreicherung der Minoritätskomponente an der Wand führt. In einer symmetrischen Mischung ist also keine Spiegelsymmetrie zwischen den zwei koexistierenden Phasen mehr möglich, was zur Folge hat, dass der kritische Punkt zu einer höheren Dichte der jeweils von der Wand angezogenen Polymersorte hin verschoben ist. Die Einführung von Wänden hatte außerdem gezeigt, vergleiche Abschnitt 4.1.1, dass der kritische Punkt bei kleineren Temperaturen bzw. größerem  $\chi$  anzutreffen ist, wenn der Film ausreichend dünn ist. Diese zwei Effekte haben für das betrachtete System zur Folge, dass abhängig von der Dicke des Films eine Verschiebung des kritischen Punktes zu einer höheren Dichte  $\phi_c(\Delta)$  und einem größeren kritischen Flory–Huggins–Parameter  $\chi_c(\Delta)$  auftritt [48]. Betrachtet man eine Temperatur, so dass  $\chi < \chi_c(\Delta)$  gilt, tritt die rechte Phase von Abbildung 4.5 auf, wobei die eingezeichnete Grenzfläche nicht als scharf angenommen werden darf, sondern je nach Temperatur nur eine kontinuierliche Zunahme der Dichte der A-Polymere in der Nähe der Wände repräsentieren soll. Man redet hier vom Einphasengebiet. Bei niedrigeren Temperaturen, jedoch weit überhalb der Benetzungstemperatur  $T_w$ , tritt eine laterale Phasentrennung auf, so dass das System die mittlere Phase von Abbildung 4.5 einnimmt. Die mittleren Dichten der zwei koexistierenden Phasen sind durch  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}(\Delta)$  und  $\phi_{\text{coex}}^{(2)}(\Delta)$  gegeben. Liegt die betrachtete Temperatur unterhalb der Benetzungstemperatur  $T_w$  bildet sich eine Phase, wie sie links in Abbildung 4.5 dargestellt ist, aus. Dabei wird ein Teil der Wände trotz der Anziehung nicht von A-Polymeren benetzt.

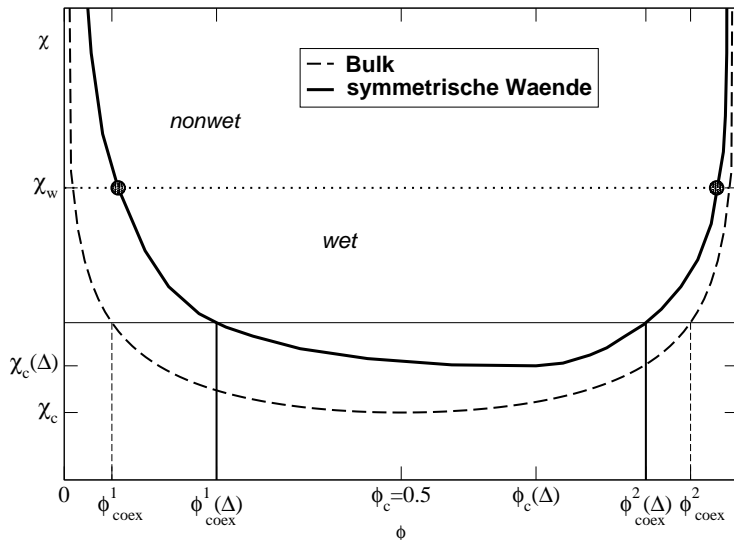


Abbildung 4.6: Schematisches Phasendiagramm für eine Polymermischung zwischen zwei Wänden, die beide A-Polymere anziehen. Der kritische Punkt wird durch das Wechselspiel aus Wandwechselwirkung und Finite-Size-Effekten zu größeren Werten von  $\phi$  und  $\chi$  verschoben.

### 4.1.3 Antisymmetrische Wandwechselwirkungen

Anstelle eine Polymermischung zwischen zwei symmetrischen Wänden zu betrachten, sei nun die Situation antisymmetrischer Wände, d.h. jede Wand bevorzugt energetisch eine andere Polymersorte, erläutert. Das Wechselspiel von Wetting- und Confinement-Effekten führt für eine symmetrische Mischung mit betragsmäßig gleicher Wandwechselwirkung wieder zu drei Typen stabiler Phasenkoexistenz [40, 147–152], die in Abbildung 4.7 abgebildet sind. Für sehr hohe Temperaturen oberhalb der Bulk kritischen Temperatur  $T_c$  findet man in der Mitte des Films eine annähernd homogene Mischung mit schwacher Anreicherung der bevorzugten Polymersorte an der jeweiligen Wand. Eine Reduktion der Temperatur führt bei  $T_c$  nicht zu einem Phasenübergang, vielmehr nimmt die Dicke der Anreicherungsschichten an den Wänden immer mehr zu, bis sich eine stabile Grenzfläche in der Mitte des Filmes ausgebildet hat, wie die mittlere Phase von Abbildung 4.7 aufzeigt. Da die Grenzfläche nicht in der Nähe der Wände lokalisiert ist, nennt man diese Phase die *delokalisierte* Phase oder auch *Soft-Mode*-Phase. Reduziert man die Temperatur weiter, wird diese Symmetrie unterhalb der Benetzungstemperatur  $T_w$  gebrochen: Das System separiert lateral, so dass sich verschiedene Regionen bilden, in denen die Grenzfläche zwischen A- und B-Polymeren in unmittelbarer Nähe der äußeren Wände und senkrecht dazu anzutreffen ist, wie in der linken Phase von Abbildung 4.7 dargestellt. Für noch tiefere Temperaturen reichen die Grenzflächen senkrecht zu den Wänden ganz bis zu den Wänden, d.h. der Kontaktwinkel  $\vartheta_{\text{wall}}$  nimmt einen Wert größer Null an.

Der Übergang von der Soft-Mode- zur lokalisierten Phase nennt man *Lokalisierungs-De-lokalisierungsübergang* und wird seit über zehn Jahren sowohl theoretisch [41, 42, 153–155] als auch experimentell [84, 156] untersucht.

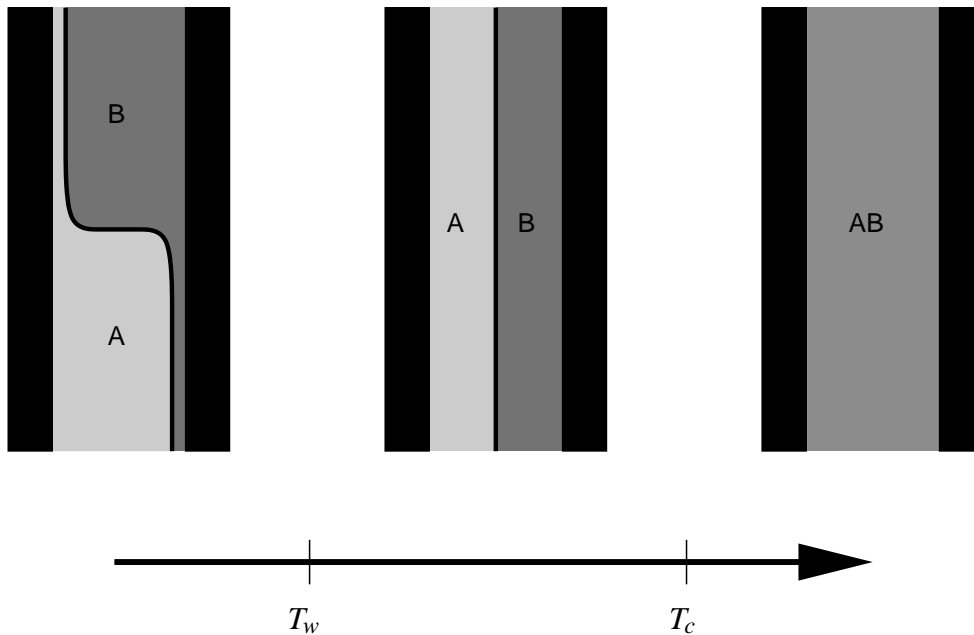


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der stabilen Phasen, die sich in einer symmetrischen Polymermischung zwischen antisymmetrischen Wänden ausbilden können

### Kapillarwellen der delokalisierten Phase

Betrachtet man die delokalisierte Phase in Simulationen [75, 81] oder bei Experimenten [82–84] stellt man fest, dass die gemessene Grenzflächenbreite wesentlich größer sein kann als die *intrinsische* Grenzflächenbreite, die man mit Hilfe der Mean-Field-Theorie [28], berechnet hat. Der Grund hierfür liegt in der Anregung von *Kapillarwellen* der Grenzfläche [80], was bedeutet, dass die Grenzfläche um die Gleichgewichtslage fluktuiert. Dies führt dann im Mittel zu einer scheinbaren Verbreiterung der Grenzfläche.

Prinzipiell berechnet man mit Hilfe von Mean-Field-Theorien nur das wahrscheinlichste Dichteprofil für eine stabile Phase. Um über die Wichtigkeit von Fluktuationen in einem System zu entscheiden, benötigt man die statistischen Gewichte der möglichen Fluktuationen. Für ein System in der delokalisierten Phase betrachtet man die Abweichung  $u(y, z)$  der Grenzfläche von ihrer Gleichgewichtslage in Abhängigkeit der Koordinaten  $y$  und  $z$  parallel zu den Wänden. Die  $x$ -Achse gibt im Folgenden die Richtung senkrecht zu den Wänden an. Die verwendeten Größen werden anschaulich in Abbildung 4.8 dargestellt. Weicht die Lage der Grenzfläche nur wenig von ihrer Gleichgewichtslage ab, ist es plausibel, die Energiekosten  $f_{\text{mem}}$  als proportional zur zusätzlichen Fläche  $(\nabla u(y, z))^2$  der Grenzfläche anzusetzen. Dies ist in Analogie zur Behandlung einer gedehnten Membran.

$$f_{\text{mem}} = \int_A dA \frac{1}{2} \sigma (\nabla u(y, z))^2 \quad (4.7)$$

Um die gesamten Energiekosten zu berechnen, muss über die Grenzfläche  $A$  integriert werden.  $\sigma$  ist die Grenzflächenspannung.



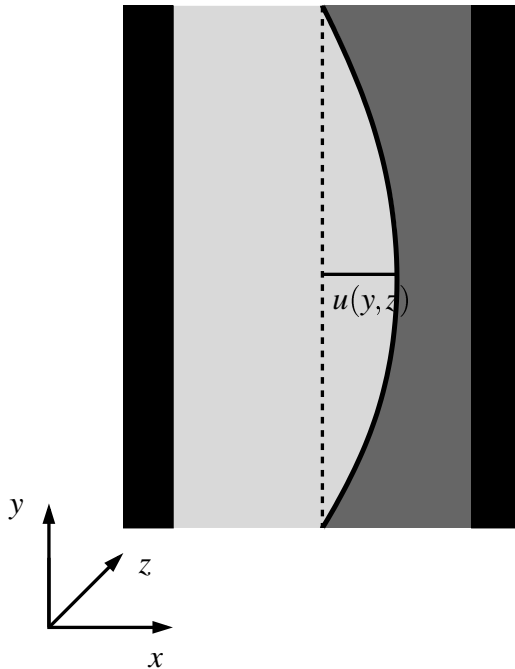


Abbildung 4.8: Veranschaulichung der verwendeten Koordinaten bei Beschreibung von Kapillarwellen:  $u$  drückt die Abweichung der Grenzfläche von ihrer Gleichgewichtslage als Funktion der Koordinaten  $y$  und  $z$  parallel zu den Wänden aus.

Da man eine Polymermischung zwischen zwei Wänden, die mit den Polymeren wechselwirken, betrachtet, gibt es eine effektive Wechselwirkung der äußeren Wände mit der Grenzfläche. Nicht nur die Vergrößerung der Grenzfläche kostet Energie, auch die Veränderung der Lage der Grenzfläche liefert einen Energiebeitrag durch die Veränderung der Wechselwirkungsenergie  $V(u)$  der Grenzfläche mit den Wänden. Diese Wechselwirkungsenergie wird in der Gleichgewichtsposition der Grenzfläche  $u = 0$  –für den Fall einer symmetrischen Mischung ist dies die Mitte des Filmes– minimiert. Als erste Näherung entwickelt man  $V(u)$  um die Gleichgewichtsposition:

$$V(u) \approx V(u=0) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} u^2 \quad (4.8)$$

Schließlich lautet die Energieänderung  $\Delta F$  bei Abweichung  $u(y, z)$  der Grenzfläche um die Gleichgewichtslage [157–159]:

$$\Delta F = \int_A dA \frac{1}{2} \left[ \sigma (\nabla u)^2 + \left. \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} u^2 \right] \quad (4.9)$$

Entwickelt man  $u(x, y)$  nach Fourier-Funktionen

$$u(y, z) = \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} e^{i(q_y y + q_z z)}, \quad (4.10)$$

stellt man fest, dass sich das Energiefunktional als Summe unabhängiger Oszillatoren schreiben lässt:

$$\Delta F = A \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} u_{-\mathbf{q}} \frac{1}{2} \left\{ \sigma \mathbf{q}^2 + \left. \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} \right\} \quad (4.11)$$

Somit darf das Äquipartitionsprinzip angewendet werden, welches vorgibt:

$$\langle u_{\mathbf{q}} u_{-\mathbf{q}} \rangle = \frac{k_B T}{\left[ \mathbf{q}^2 + \left. \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} / \sigma \right] \sigma A} \quad (4.12)$$

Die Mittelwerte  $\langle u_{\mathbf{q}} u_{-\mathbf{q}} \rangle$  definieren wiederum eine Korrelationslänge  $\xi_{\parallel}$  parallel zur Grenzfläche:

$$\sigma \xi_{\parallel}^{-2} = \left. \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} \quad (4.13)$$

Die Mittelwerte von Gleichung (4.12) ermöglichen es, die Korrelationsfunktion  $C(y, z)$  der Abweichungen der Grenzfläche von ihrer Gleichgewichtslage zu berechnen:

$$C(y, z) = \langle u(y, z) u(0, 0) \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \langle u_{\mathbf{q}} u_{-\mathbf{q}} \rangle e^{i(q_y y + q_z z)} \quad (4.14)$$

Für große Abstände  $r_{\parallel} = \sqrt{y^2 + z^2} \gg \xi_{\parallel}$  parallel zu Grenzfläche findet man einen exponentiellen Zerfall der Korrelationen gemäß der Ornstein–Zernike–Funktion:

$$C(r_{\parallel}) = \frac{e^{-r_{\parallel}/\xi_{\parallel}}}{r_{\parallel}^{(d-2)/2}} \quad (4.15)$$

$d$  ist die Dimension des betrachteten Systems.

Berechnet man die Korrelationslänge  $\xi_{\parallel}$  im Rahmen einer einfachen Ginzburg–Landau–Theorie, stellt man fest, dass sie eine Funktion der Dicke  $\Delta$  des Films und anomal groß ist [147]:

$$\xi_{\parallel} \sim \exp\left(\frac{\Delta}{4\xi_b}\right) \quad (4.16)$$

$\xi_b$  ist die Korrelationslänge einer Mischung im Bulk.

Betrachtet man ein System, welches eine delokalisierte Phase ausgebildet hat und reduziert die Temperatur zu Werten weit unterhalb  $T_w$ , so dass ein Lokalisierungs–Delokalisierungsübergang induziert wird, gibt es bei ausreichender Reduktion der Temperatur ähnlich wie bei der Phasentrennung im Bulk die Möglichkeit, dass die Moden der Kapillarwellen spontan anwachsen und sich so Gebiete bilden, wo die Grenzfläche an die Wand rückt und Teile der Grenzfläche senkrecht zu den Wänden angeordnet sind. Wird die Temperatur nicht genügend reduziert, ist die lokalisierte Phase zwar die Gleichgewichtsphase, aber die Grenzfläche in der Mitte kann nur zerfallen, wenn die Moden der Kapillarwellen durch Fluktuationen zufällig einen bestimmten Schwellwert erreichen. Dies ist in Analogie zur Nukleation im Bulk. Damit ein spontaner Übergang von der Soft–Mode–Phase zur lokalisierten Phase stattfinden kann, muss die freie Energie der Grenzfläche schon bei der kleinsten Abweichung von der ursprünglichen Lage reduziert werden, was der Bedingung, dass die zweite Ableitung von  $\Delta F$  nach  $u$  an der Stelle  $u = 0$  negativ sein muss, entspricht. Betrachtet man die einzelnen Moden der Kapillarwellen, bedeutet dies, dass die Moden, die der Bedingung

$$\mathbf{q}^2 < \left. \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \right|_{u=0} / \sigma = \xi_{\parallel}^{-2} \quad (4.17)$$

genügen, spontan anwachsen.

## 4.2 SCFT für eine Polymermischung mit Wänden

Anstelle die Polymermischung im Bulk zu betrachten, wird sie nun zwischen zwei glatten, harten Wänden mit dem Abstand  $\Delta^0$  eingesperrt. Die Länge des Systems entlang den Wänden beträgt  $L_y$  bzw.  $L_z$ . Es wird noch immer von einer inkompressiblen Mischung ausgegangen. In der Nähe der Wände tritt ein Missing–Neighbour–Effekt auf, der zu einer Erhöhung der Kompatibilität der Polymere führt. Um diesen Effekt in der SCFT mitzuberechnen, modelliert man die Gesamtdichte so, dass sie kontinuierlich auf Null sinkt. Betrachtet man in der Flory–Huggins freien Energie, siehe Gleichung (1.34), den Term, der die Wechselwirkung zwischen den Polymeren beschreibt  $\chi\phi_A\phi_B$ , wird dieser in der Nähe der Wand durch die effektive Reduktion von  $\chi$  auch reduziert. Die in der SCFT eingeführte Reduktion der Gesamtdichte in der Nähe der Wände erzeugt ebenso eine Reduktion in der Energie. Die Gesamtdichte  $\Phi_0(\mathbf{r}) = \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r})$  wird folgendermaßen definiert [30, 32, 40]:

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos \frac{\pi x}{\varepsilon} \right\} & \text{falls } 0 \leq x \leq \varepsilon \\ 1 & \text{falls } \varepsilon \leq x \leq \Delta^0 - \varepsilon \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 - \cos \frac{\pi(\Delta^0 - x)}{\varepsilon} \right\} & \text{falls } \Delta^0 - \varepsilon \leq x \leq \Delta^0 \end{cases} \quad (4.18)$$

Die  $x$ -Achse beschreibt im Folgenden immer die Richtung senkrecht zu den Wänden. Dieses Dichteprofil ist in Abbildung 4.9 aufgezeigt. Man erwartet, dass die genaue Form des Profils das Verhalten des Films prinzipiell nicht verändert. Die obige Funktion zur Beschreibung des Profils wird vor allem deshalb gewählt, weil sie sich relativ einfach Fourier–entwickeln lässt. Auch die genaue Wahl von  $\varepsilon$  ist beliebig, sollte aber deutlich kleiner als die Ausdehnung  $R_e$  des Polymers sein. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden mit Werten zwischen  $0.1R_e$  und  $0.2R_e$  durchgeführt. Für das eingeführte Gesamtdichteprofil kann eine effektive Dicke des Filmes definiert werden: Integriert man es nämlich über das Gesamtvolumen des Systems, erhält man:  $\int_{\Delta^0} \int_{L_y} \int_{L_z} \Phi_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = (\Delta^0 - \varepsilon)L_yL_z$ . Die effektive Dicke des Filmes ist dann durch  $\Delta = \Delta^0 - \varepsilon$  gegeben. Ein entsprechender Film ohne Wände, d.h. mit einem Rechteckprofil der

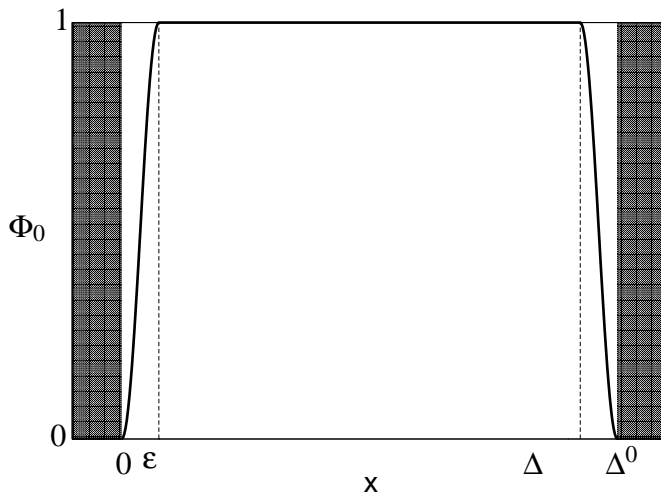


Abbildung 4.9: Angenommenes Gesamtdichteprofil zur Berücksichtigung des Missing–Neighbour–Effekts.

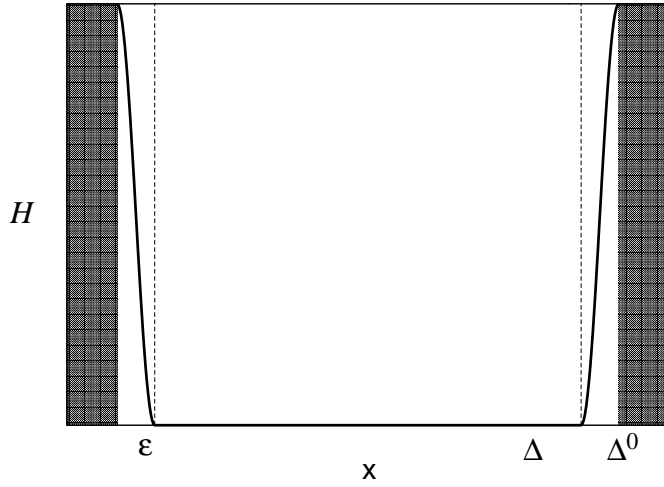


Abbildung 4.10: Verlauf des Wandwechselwirkungspotentials  $H(x)$ . Dargestellt ist der Fall symmetrischer Wandwechselwirkung.

Gesamtdichte, hätte bei gleicher Anzahl Teilchen gerade das effektive Volumen  $\mathcal{V} = \Delta L_y L_z$ . Die mittlere Teilchenzahldichte ist durch  $\rho = nN/\mathcal{V}$  gegeben.

Abgesehen von der Änderung der Gesamtdichte muss man zur Beschreibung einer Polymermischung zwischen zwei Wänden eine Wechselwirkung mit den Wänden berücksichtigen. Es wird angenommen, dass diese Wechselwirkung nur in unmittelbarer Nähe der Wand auf die Polymere wirkt [130, 131]. Die Wechselwirkungsenergie  $E_{WW}$  ist gegeben durch:

$$\frac{E_{WW}}{k_B T} = -\rho \int_V d^3 \mathbf{r} H(\mathbf{r}) [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r})] \quad (4.19)$$

$\hat{\phi}_A$  bzw.  $\hat{\phi}_B$  beschreibt wieder die mikroskopischen Dichten, wie sie in Gleichung (1.43) definiert sind. Das kurzreichweitige Feld  $H$  wird folgendermaßen definiert, wie auch in Abbildung 4.10 für den Fall symmetrischer Wände dargestellt:

$$H(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Lambda_1 \frac{R_e}{\varepsilon} \left\{ 1 + \cos \frac{\pi}{\varepsilon} x \right\} & \text{falls } 0 \leq x \leq \varepsilon \\ 0 & \text{falls } \varepsilon \leq x \leq \Delta^0 - \varepsilon \\ \Lambda_2 \frac{R_e}{\varepsilon} \left\{ 1 + \cos \frac{\pi}{\varepsilon} (\Delta^0 - x) \right\} & \text{falls } \Delta^0 - \varepsilon \leq \Delta^0 \end{cases} \quad (4.20)$$

Ist  $H$  positiv, werden A-Monomere von der Wand angezogen und B-Monomere abgestoßen. Die genaue Form der Wechselwirkung ist wieder unerheblich ebenso wie die Wahl, dass die Wechselwirkungsreichweite gerade  $\varepsilon$  entspricht. Die Möglichkeit einer Entwicklung nach Fourier-Funktionen und die Tatsache, dass das Integral der Wechselwirkungsenergie über das gesamte Volumen unabhängig von  $\varepsilon$  ist, ist für die Verwendung dieser speziellen Funktion ausschlaggebend.

Stellt man analog zur Einführung der SCFT für eine Polymermischung im Bulk die kanoni-

sche Zustandsumme auf, erhält man eine Erweiterung von Gleichung (1.44), die lautet:

$$Z \sim \frac{1}{n_A!n_B!} \int \left( \prod_{i_A=1}^{n_A} \prod_{i_B=1}^{n_B} \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{D}[\mathbf{r}_{i_B}] \mathcal{P}_A[\mathbf{r}_{i_A}] \mathcal{P}_B[\mathbf{r}_{i_B}] \right) \delta(\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\Phi}_B(\mathbf{r}) - \Phi_0(\mathbf{r})) \cdot \exp \left[ -\rho \int_V d^3\mathbf{r} \{ \chi \hat{\Phi}_A(\mathbf{r}) \hat{\Phi}_B(\mathbf{r}) - H(\mathbf{r}) [\hat{\Phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\Phi}_B(\mathbf{r})] \} \right] \quad (4.21)$$

Wie schon im Fall des Bulksystems kann diese Zustandsumme nicht analytisch berechnet werden, weshalb man wieder eine Hubbard–Stratonovich–Transformation, siehe Gleichung (1.45), anwendet, mit Hilfe derer die neuen Variablen  $\Phi_A$ ,  $\Phi_B$ ,  $W_A$ ,  $W_B$  eingeführt werden. Die neue Zustandsumme lautet nun:

$$Z \sim \int \mathcal{D}\Phi_A \mathcal{D}W_A \mathcal{D}\Phi_B \mathcal{D}W_B \delta(\Phi_A(\mathbf{r}) + \Phi_B(\mathbf{r}) - \Phi_0(\mathbf{r})) \exp[-F[W_A, W_B, \Phi_A, \Phi_B]/k_B T] \quad (4.22)$$

mit dem freien Energiefunktional:

$$\begin{aligned} \frac{F[W_A, W_B, \Phi_A, \Phi_B]}{k_B T} &= -\frac{\bar{\Phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A}{n_A} - \frac{\bar{\Phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B}{n_B} \\ &\quad - \frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} (W_A \Phi_A + W_B \Phi_B) \\ &\quad + \frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} \chi N \Phi_A \Phi_B \\ &\quad - \frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} H N (\Phi_A - \Phi_B) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Offensichtlich erhält die freie Energie gegenüber der freien Energie im Bulk (1.47) nur einen zusätzlichen Term, der die Wechselwirkung mit den Wänden repräsentiert.  $Q_A$  ist die Einzelkettensumme einer einzelnen Kette im äußeren Feld  $W_A$ .

Die Gleichgewichtsbedingung erhält man wieder durch eine Sattelpunktnäherung, die zu diesem Satz Gleichungen führt:

$$\left. \frac{\delta F}{\delta W_A} \right|_{w_A} = 0 \quad : \quad \Phi_A(\mathbf{r}) = -\frac{\bar{\Phi}_A V}{Q_A} \frac{\partial Q_A}{\partial w_A} \quad (4.24)$$

$$\left. \frac{\delta F}{\delta W_B} \right|_{w_B} = 0 \quad : \quad \Phi_B(\mathbf{r}) = -\frac{\bar{\Phi}_B V}{Q_B} \frac{\partial Q_B}{\partial w_B} \quad (4.25)$$

$$\left. \frac{\delta F}{\delta \Phi_A} \right|_{\phi_A} - \left. \frac{\delta F}{\delta \Phi_B} \right|_{\phi_B} = 0 \quad : \quad w_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) = \chi N [\phi_B(\mathbf{r}) - \phi_A(\mathbf{r})] - 2H(\mathbf{r})N \quad (4.26)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = \Phi_0(\mathbf{r}). \quad (4.27)$$

### 4.2.1 Die DSCFT für einen Polymerfilm

Das prinzipielle Vorgehen zur Entwicklung der DSCFT für einen Polymerfilm zwischen zwei Wänden unterscheidet sich nicht vom Bulkfall. Mit Hilfe der Sattelpunktnäherungen von Gleichung (4.24) und (4.25) gibt man einen Zusammenhang zwischen den Dichten  $\Phi$  und den Feldern

$W$  vor. Da diese Gleichungen genau die gleiche Form haben, wie Gleichungen (1.49) und (1.50) für den Bulk, muss zur Berechnung der Dichte bei gegebenen Feldern der analoge Formalismus, siehe Gleichungen (1.54)–(1.56), der insbesondere die Diffusionsgleichung der Endsegmentdichten ausnützt, verwendet werden. Um die Dynamik des Systems zu modellieren, verwendet man wieder die Diffusionsgleichung von Gleichung (1.78), wobei sich das chemische Potential nun zu

$$\mu(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} (\chi N (\phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r})) - (w_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}))) - 2H(\mathbf{r}) \quad (4.28)$$

ergibt. Nachdem im Bulk gezeigt wurde, dass die Diffusionskonstante näherungsweise als konzentrations- und temperaturunabhängig angenommen werden darf, nimmt man an, dass dies auch für einen Polymerfilm gültig ist. Änderungen der Dynamik durch das Vorhandensein von Wänden werden als klein und somit als vernachlässigbar erachtet.

Um numerische Berechnungen durchzuführen, soll wieder eine Fourier-Entwicklung verwendet werden. Da die Dichte an den Wänden auf Null abfallen muss, und die Profile senkrecht zu den Wänden im Falle antisymmetrischer Wandwechselwirkung auch antisymmetrisch sein können, kann die für den Bulk verwendete Basis nicht benutzt werden. Die neu gewählte Basis, die diese Bedingungen erfüllt, lautet:

$$f_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}) = \sqrt{2} n(i_y) n(i_z) \sin\left(\frac{\pi i_x x}{\Delta^0}\right) \cos\left(\frac{2\pi i_y y}{L_y}\right) \cos\left(\frac{2\pi i_z z}{L_z}\right) \quad (4.29)$$

mit den Normierungskonstanten

$$n(i) = \begin{cases} 1 & \text{falls } i = 0 \\ \sqrt{2} & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.30)$$

Untersucht man Filme mit symmetrischen Wänden gilt  $i_x = 1, 3, 5, \dots$  und  $i_{y,z} = 0, 1, 2, \dots$ ; mit antisymmetrischen Wänden  $i_x = 1, 2, 3, \dots$  und  $i_{y,z} = 0, 1, 2, \dots$ . Betrachtet man das Profil der Randfelder oder der Dichte, stellt man fest, dass sich ihre Werte an den Wänden auf sehr kurzen Distanzen drastisch ändern. Um diesen Abfall mit Hilfe einer Fourier-Entwicklung ausreichend zu beschreiben, benötigt man gegenüber dem System ohne Wänden deutlich mehr Basisfunktionen.

Zur Berechnung der Dichte bei gegebenen Feldern gelangt man bei Verwendung dieser Basis wieder auf eine Differentialgleichung erster Ordnung für die Endsegmentdichte, vergleiche mit Gleichung (2.9):

$$\frac{\partial q_{A,\mathbf{i}}(t)}{\partial t} = A_{\mathbf{ij}} q_{A,\mathbf{j}}(t) \quad (4.31)$$

mit

$$A_{\mathbf{ij}} = -\frac{1}{6} R_e^2 \left( \frac{\pi^2 i_x^2}{(\Delta^0)^2} + \frac{4\pi^2 i_y^2}{L_y^2} + \frac{4\pi^2 i_z^2}{L_z^2} \right) \delta_{\mathbf{ij}} - \Gamma_{\mathbf{ijk}} w_{A,\mathbf{k}} \quad (4.32)$$

und

$$\Gamma_{\mathbf{ijk}} = \frac{1}{\Delta^0 L_y L_z} \int_{\Delta^0} dx \int_{L_y} dy \int_{L_z} dz f_{\mathbf{i}}(\mathbf{r}) f_{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.33)$$

Formell lässt sich Gleichung (4.31) durch  $q_{A,i}(t) = \exp[A_{ij}t]q_{A,j}(t=0)$  lösen mit der Anfangsbedingung  $q_A(\mathbf{r}, t=0) = 1$ . Die Koeffizienten  $q_{A,i}(t=0)$  sind gerade durch die Einsfunktion  $\mathbf{I}$  gegeben, für die  $I_i f_i(\mathbf{r}) = 1$  gilt, mit den Koeffizienten:

$$I_i = \frac{\sqrt{2}}{i_x \pi} [1 - (-1)^{i_x}] \delta_{i_y,0} \delta_{i_z,0} \quad (4.34)$$

Nach Berechnung der zur Matrix  $\mathbf{A}$  gehörenden Eigenwerte  $\lambda_i$  und der aus den Eigenvektoren gebildeten orthonormalen Matrix  $\mathbf{R}$ , erhält man für die Koeffizienten der Endsegmentdichte:

$$q_{A,i}(t) = R_{ji} (\exp[\lambda t])_{jk} R_{kl} I_l \quad (4.35)$$

$(\exp[\lambda t])_{jk}$  ist die Diagonalmatrix, deren Diagonalelemente aus den Komponenten des Vektors  $(\exp(\lambda_0), \exp(\lambda_1), \dots, \exp(\lambda_N))$  gebildet werden. Damit lässt sich nun gemäß Gleichung (1.57) die Einzelkettenzustandsumme  $Q_A$

$$Q_A = \int_V d^3 \mathbf{r} q(\mathbf{r}, t=1) = q_{A,i}(t=1) I_i \quad (4.36)$$

und nach Gleichung (1.56) die Dichte der Monomere berechnen:

$$\phi_{A,i} = \frac{\Delta \bar{\phi}_A}{\Delta^0 Q_A} \int_0^1 dt \{ \Gamma_{ijk} q_{A,j}(t) q_{A,k}(1-t) \} \quad (4.37)$$

Die vorgegebene Gesamtdichte  $\Phi_0$  lautet in der Fourier-Darstellung:

$$\Phi_{0,i} = \frac{\sqrt{2}}{2\pi i_x} \left\{ \frac{\left(1 + \cos\left(\frac{i_x \pi \epsilon}{\Delta^0}\right)\right) (1 - (-1)^{i_x})}{1 - \left(\frac{i_x \epsilon}{\Delta^0}\right)^2} \right\} \delta_{i_y,0} \delta_{i_z,0}; \quad (4.38)$$

die Wandwechselwirkung:

$$H_i = \frac{\sqrt{2}}{i_x \pi \epsilon / R_e} (\Lambda_1 - \Lambda_2 (-1)^{i_x}) \frac{1 - \cos\left(\frac{i_x \pi \epsilon}{\Delta^0}\right) - 2 \left(\frac{i_x \epsilon}{\Delta^0}\right)^2}{1 - \left(\frac{i_x \epsilon}{\Delta^0}\right)^2} \delta_{i_y,0} \delta_{i_z,0} \quad (4.39)$$

Die Fourier-Koeffizienten von Diffusionsgleichung (1.78) mit dem kinetischen Koeffizienten  $\Lambda(\mathbf{r}) = DN \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})$  lauten, siehe auch Gleichung (2.22):

$$\frac{\partial \phi_{A,i}}{\partial t} = DN \{ \Sigma_{ijkl} \phi_{A,j} \phi_{B,k} \mu_l + \Omega_{ijkl} \phi_{A,j} \phi_{B,k} \mu_l + \Omega_{ijkl} \phi_{B,j} \phi_{A,k} \mu_l \} \quad (4.40)$$

mit den Matrizen

$$\Sigma_{ijkl} = -4\pi^2 \left( \frac{l_x^2}{4(\Delta^0)^2} + \frac{l_y^2}{L_y^2} + \frac{l_z^2}{L_z^2} \right) \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r} f_i(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) f_k(\mathbf{r}) f_l(\mathbf{r}) \quad (4.41)$$

und

$$\Omega_{ijkl} = \frac{1}{V} \int_V d^3 \mathbf{r} f_i(\mathbf{r}) f_j(\mathbf{r}) (\nabla f_k(\mathbf{r})) (\nabla f_l(\mathbf{r})) \quad (4.42)$$

Abgesehen von diesen mathematischen Unterschieden, ist die Durchführung der DSCFT für einen Film genau analog zur Vorgehensweise für das Bulksystem, weswegen an dieser Stelle auf die genaue Erklärung verzichtet wird.

### 4.2.2 Die EPD–Methode für einen dünnen Film

Bei der EPD–Methode wird das System durch einen Ausdruck für die freie Energie beschrieben, der nur noch von einer einzigen Feldvariablen, nämlich  $W = W_A - W_B$ , abhängt. Ebenso wie für ein System ohne Wände kann ein solcher Ausdruck auch bei Berücksichtigung einer Wandwechselwirkung gefunden werden. Ausgangspunkt bildet wieder die Zustandsumme von Gleichung (4.21). Wie im Bulk werden nun die neuen Variablen  $U := W_A + W_B$  und  $W := W_A - W_B$  mittels einer Hubbard–Stratonovich–Transformation eingeführt, was zu dieser neuen Zustandsumme führt:

$$Z \sim \int \mathcal{D}U \mathcal{D}W \exp[-G[W, U]/k_B T] \quad (4.43)$$

mit der freien Energie

$$\begin{aligned} \frac{G[U, W]}{k_B T} = & -\frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_A[(U+W)/2]}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_B[(U-W)/2]}{n_B} \\ & - \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \left[ \frac{(W + 2H)^2}{4\chi N} - \frac{1}{2} \left( U - \frac{\chi N}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Man benützt wiederum die Sattelpunktnäherung in  $U$ , die zur analogen Bedingung führt wie ohne Wandwechselwirkung:

$$\left. \frac{\delta G[U, W]}{\delta U} \right|_{U^*} = 0 \quad : \quad \phi_A^*(\mathbf{r}) + \phi_B^*(\mathbf{r}) = \Phi_0(\mathbf{r}) \quad (4.45)$$

$\phi_A^*$  bzw.  $\phi_B^*$  unterliegen noch immer der gleichen Definition wie im Bulk:  $\phi_A^* = -\frac{\bar{\phi}_A V}{Q_A} \frac{\partial Q_A}{\partial W_A}$ . Ersetzt man  $U$  mit  $U^*$  in der freien Energie und bedenkt, dass die Addition einer Konstante  $\xi$  zu  $U^*$  den Betrag der Energie nicht beeinflusst, lässt sich die freie Energie nur in Abhängigkeit von  $W$  aufschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{G[W(\mathbf{r})]}{k_B T} = & -\frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N_A} \ln \frac{Q_A[(U^*+W)/2]}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N_B} \ln \frac{Q_B[(U^*-W)/2]}{n_B} \\ & - \frac{\rho}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \left[ \frac{(W + 2H)^2}{4\chi N} + \frac{\chi N}{4} \right] \end{aligned} \quad (4.46)$$

Wie man erkennen kann, ändert sich die freie Energie gegenüber dem Bulk nicht wesentlich; da das äußere Feld  $H$  ebenso wie  $W$  an die Zusammensetzung  $\phi_A - \phi_B$  ankoppelt, bildet die Summe dieser zwei Felder gerade ein effektives ‚Gesamtfeld‘. Das chemische Potential  $\mu_W$  ergibt sich zu:

$$\mu_W(\mathbf{r}) = \frac{\delta G[W(\mathbf{r})]}{\delta W(\mathbf{r})} = \frac{1}{N2\chi N} (W + 2H(\mathbf{r}) + \chi N [\phi_A^*(\mathbf{r}) - \phi_B^*(\mathbf{r})]) \quad (4.47)$$

Die Argumentation zur Interpretation, dass die EPD–Methode näherungsweise die kollektive Dynamik von Polymeren beschreibt, die der Rouse’schen Einzelkettendynamik gehorchen, und die tatsächliche Durchführung der Rechnungen erfolgt ganz analog, wie schon in den Abschnitten 2.2 und 2.2.1 dargestellt.



### 4.2.3 Vergleich von Monte Carlo Simulationen mit SCFT in einem dünnen Film

Prinzipiell kann der Vergleich der SCFT-Berechnungen mit den Monte Carlo Simulationen ganz analog vollzogen werden, wie in Abschnitt 3.5.2 für das Bulksystem dargestellt. Durch die Anwesenheit der Wände und die Wechselwirkung mit ihnen ergeben sich aber gewisse Einschränkungen und Unterschiede, die bei einem Vergleich der Ergebnisse beachtet werden müssen.

Ein Unterschied besteht in der Gesamtdichte  $\Phi_0$ . In direkter Umgebung der Wände findet man in einer Polymermischung eine schwache Erhöhung der Kompatibilität der zwei Polymerarten. Während in der Simulation ein Missing-Neighbour-Effekt, der die Erhöhung der Mischbarkeit verursacht, automatisch auftritt, muss die Auswirkung dieses Effektes in der SCFT explizit mitberücksichtigt werden. Dies erfolgt durch die Forderung, dass die Gesamtdichte in der SCFT an den Wänden kontinuierlich auf Null sinken muss. Dabei lässt sich aber nicht abschätzen, ob die dadurch bewirkte Erhöhung der Kompatibilität quantitativ mit der in den Simulationen übereinstimmt. Außerdem werden in den Simulationen an den Wänden Packungseffekte beobachtet, die in der SCFT gar nicht berücksichtigt werden können. Man geht in der SCFT davon aus, dass die Form des Gesamtdichteprofiles auf das Phasenverhalten im Film keinen Einfluss hat, so dass man ein Profil wählt, welches sich vor allem aus rechentechnischen Gründen anbietet und gleichzeitig die Bedingung erfüllt, dass der Bereich, in dem die Dichte auf Null sinkt, wesentlich kleiner als die Ausdehnung des Polymers sein soll. Das oben vorgestellte Gesamtdichteprofil erfüllt diese Bedingungen, und hat bei früheren Berechnungen [30, 32, 40] gezeigt, dass die explizite Form des Profils an den Wänden keinen Einfluss auf die Stabilität der gebildeten Phasen hat. Vergleicht man aber quantitativ die Dichteprofile, die man mit den Simulationen erhält, mit denen der SCFT, muss man damit rechnen, dass es in unmittelbarer Nähe zu den Wänden durchaus zu Unterschieden kommen kann. Auch ist es nicht direkt klar, wie man den Randbereich, in dem die Dichte abnimmt, bei einem Vergleich mit den Simulationsdaten zu behandeln hat.

Die genaue Form und Stärke von Wandwechselwirkungen kann in Experimenten nicht bestimmt werden. Die obige bei den SCFT-Berechnungen verwendete Wandwechselwirkung wird als kurzreichweitig angenommen, wobei die genaue Form wieder aus rechentechnischen Gründen gewählt wurde. Dabei ist die integrierte Wechselwirkungsenergie zwischen der Wand und den Monomeren unabhängig von der Breite  $\varepsilon$  des Randbereichs. In den Monte Carlo Simulationen werden die Wände auch als harte Wände modelliert, wobei die Wechselwirkung durch einen rechteckigen Potentialtopf beschrieben wird, der nur in den ersten zwei Schichten, die von Monomeren besetzt sein können, wirkt: Befindet sich ein A-Monomer in Wechselwirkungsreichweite zur A-Polymeren bevorzugenden Wand, wird die Energie um  $\varepsilon_w$  reduziert; befindet sich ein B-Monomer in Wechselwirkungsreichweite erhöht sich die Energie um  $\varepsilon_w$ . Sind beide Wände vollständig mit A-Monomeren besetzt, beträgt die gesamte Wandwechselwirkungsenergie pro Kette:

$$\frac{F_{\text{wall}}}{nk_B T} = -2 \frac{2\varepsilon_w N}{\Delta} \quad (4.48)$$

Um einen quantitativen Vergleich zwischen Monte Carlo Simulationen und SCFT-Berechnungen zu ermöglichen, wird diese Wandwechselwirkungsenergie gleichgesetzt mit der entsprechenden

Energie bei der SCFT:

$$\frac{F_{\text{wall}}}{nk_B T} = \frac{\rho}{n} \int_V d^3 \mathbf{r} H(\mathbf{r}) \Phi_0(\mathbf{r}) = -\frac{\Lambda_1 N + \Lambda_2 N}{4\Delta/R_e} \quad (4.49)$$

Ein weiterer Punkt, der bei einem quantitativen Vergleich der zwei Methoden beachtet werden muss, ist die Diffusionskonstante. Untersuchungen von Polymerschmelzen in dünnen Filmen [160, 161] nahe zur Glasübergangstemperatur haben gezeigt, dass die Diffusionskonstante in unmittelbarer Nähe zu den Wänden durch die geometrische Einschränkung stark verändert werden kann. Flache Wände bewirken zum Beispiel eine Beschleunigung der Teilchen. Auch wenn dieser Effekt bei Temperaturen, die deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur liegen, weit weniger ausgeprägt ist, bedeutet dies trotzdem, dass man bei den Mean-Field-Berechnungen eigentlich eine ‚ortsabhängige‘<sup>1</sup> Diffusionskonstante verwenden sollte. Einerseits ist es aber unwahrscheinlich, dass man die in den Simulationen gemessene Diffusionskonstante als einfache Funktion, die sich Fourier-entwickeln lässt, darstellen könnte, andererseits wäre außerdem die daraus folgende neue Diffusionsgleichung für Rechnungen, die in einem sinnvollen Zeitrahmen durchgeführt werden sollen, zu aufwendig. Daher muss eine räumlich unabhängige Diffusionskonstante für die SCFT-Berechnungen verwendet werden. In den folgenden Rechnungen, siehe auch Abschnitt 4.3.2, wird die Diffusionskonstante im Bulk verwendet.

Auch die Modellierung der kollektiven Dynamik aus der Einzelkettendynamik muss bedacht werden. Geht man von einer lokalen Dynamik aus, also einer Bewegung von quasipunktförmigen Teilchen, würde sich der kinetische Koeffizient gegenüber dem Bulk nur durch die veränderte Diffusionskonstante ändern, siehe Gleichung (1.82). Erinnerung man sich an den Einfluss der Einzelkettendynamik von Polymeren, die der Rouse’schen Dynamik gehorchen, muss die Paarkorrelationsfunktion im kinetischen Faktor mitberücksichtigt werden, siehe Gleichung (1.83). Für das Bulksystem hatte man im Rahmen der DSCFT den Einzelkettenstrukturfaktor einer homogenen Mischung verwendet, um Rouse’sche Einzelkettendynamik mitzuberechnen. Diese Näherung ist bei spinodaler Entmischung im Bulk für frühe Zeiten durchaus gültig, da das System anfänglich noch nahezu homogen ist. Betrachtet man jedoch ein eingeschränktes System, wird der Einzelkettenstrukturfaktor in der Nähe der Wände allein durch die Anwesenheit einer räumlichen Beschränkung beeinflusst [162]. Diese Veränderung des Strukturfaktors kann im Rahmen der DSCFT nicht berücksichtigt werden.

Auch bei der EPD-Methode muss bedacht werden, ob die Näherungen, die eine Interpretation der erzeugten Dynamik als kollektive Rouse’sche Dynamik zulassen, auch für den dünnen Film gültig sind. Die grundlegende Näherung besteht darin, dass die räumlichen Ableitungen der Paarkorrelationsfunktionen bis auf das Vorzeichen gleich sind:  $\nabla_{\mathbf{r}} P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx -\nabla_{\mathbf{r}'} P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Paarkorrelationsfunktion näherungsweise eine Funktion des Abstands  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  ist. Für die Ableitungen parallel zu den Wänden kann ebenso argumentiert werden wie im Bulk. Untersucht man jedoch die Ableitungen senkrecht zu den Wänden, muss die veränderte Symmetrie beachtet werden. Betrachtet man eine Gauß’sche Kette in der Nähe einer

<sup>1</sup>Da die Diffusionskonstante nur im Limes  $t \rightarrow \infty$  definiert ist, kann sie eigentlich nicht ortsabhängig sein. Um die Ortsabhängigkeit der Geschwindigkeiten der Teilchen dennoch zu berücksichtigen, müsste man eine neu definierte ‚Diffusionskonstante‘ einführen.

Wand (Es wird im Moment nur eine Wand berücksichtigt.) lautet der Propagator  $G(M, x; M', x')$ , der die Übergangswahrscheinlichkeit angibt, am Ort  $x'$  das  $M'$ -te Element der Kette anzutreffen, wenn das  $M$ -te Element am Ort  $x$  ist:

$$G(M, x; M', x') \propto \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{\frac{2}{3}(M'-M)b^2}\right) - \exp\left(-\frac{(x+x')^2}{\frac{2}{3}(M'-M)b^2}\right) \quad (4.50)$$

$x$  gibt den Abstand von der Wand an;  $b$  ist die Kuhn'sche Segmentlänge. Diesen Propagator erhält man für eine Halbebene mit Hilfe der Methode der Spiegelbilder [162, 163]. Für das homogene Bulksystem enthält der entsprechende Propagator nur den rechten Term von Gleichung (4.50); ist also nur eine Funktion des Abstands  $|x - x'|$ . Durch die Wand erhält der Propagator einen weiteren Term, der die Summe  $x + x'$  enthält. Auch ohne den neuen Einzelkettenstrukturfaktor  $P(x, x') \sim \int dM \int dM' G(M, x; M', x')$  explizit zu berechnen oder die Wandwechselwirkung zu berücksichtigen, erkennt man, dass die obige Näherung nahe zur Wand nicht erfüllt ist. Je weiter man sich aber von der Wand entfernt, desto kleiner wird der rechte Term von Gleichung (4.50), so dass man Bulk ähnliches Verhalten vorfindet. Es lässt sich nicht genau abschätzen, inwiefern sich die in der EPD-Methode generierte kollektive Dynamik von der tatsächlichen Dynamik Rouse'scher Ketten unterscheidet. Der linke Term des Propagators ist aber dennoch immer größer als der rechte, so dass man davon ausgehen kann, dass die Dynamik nur in unmittelbarer Nähe zur Wand verfälscht wird.

### 4.3 Untersuchung von Polymerfilmen zwischen symmetrischen Wänden

Nachdem für den Bulk bei Betrachtung der Dichte im Ortsraum eigentlich kein Unterschied zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik sichtbar war – nur die Analyse des Strukturfaktors, der vom Wellenvektor abhängt, brachte den deutlichen Unterschied zwischen lokaler und Rouse'scher Dynamik ans Licht –, erhofft man sich durch das Einführen von Wänden, d.h. eines örtlichen Bezugspunktes, dass man diesen Unterschied auch anhand der Dichteprofile  $\phi(\mathbf{r})$  direkt sehen kann. Um eine quantitative Überprüfung der Berechnungen zu erhalten, werden die Mean-Field-Ergebnisse wiederum mit Monte Carlo Ergebnissen verglichen.

#### 4.3.1 Experimentelle Untersuchungen symmetrischer Filme

Es sind zwar einige theoretische Untersuchungen zu Polymermischungen zwischen zwei symmetrischen Wänden durchgeführt worden, da es aber erheblichen Aufwand kostet, eine solche Versuchsanordnung experimentell herzustellen, sind direkte Vergleiche mit experimentellen Daten kaum möglich. Insgesamt wurden nur sehr wenige [164–167] Versuche mit symmetrischen Wänden durchgeführt. Wendlandt et al. [166] war es möglich mit Hilfe einer Mischung aus protonierten und deuterierten Polyolefinen eine symmetrische Versuchsanordnung zu erzeugen. Auf ein mit Gold beschichtetes Silikat wurde eine dünne Schicht des protonierten Polyolefins aufgebracht. Anschließende Bestrahlung dieser Schicht mit einem  $^3\text{He}$  Strahl führt zur Bildung

eines Netzwerks der Polymere, aus dem und in das nahezu keine Polymere diffundieren können. Somit hat man eine begrenzende ‚Wand‘ erzeugt, die aus Polymeren besteht, deren Sorte mit einem der Bestandteile der Mischung übereinstimmt. Auf diese Wand wurde eine homogene Mischung der zwei Polymersorten aufgebracht und darauf wieder eine Schicht der protonierten Polymersorte, die durch vorherige Bestrahlung schon ein Netzwerk ausgebildet hat. Diese aufwendige Erzeugung der Versuchsanordnung macht deutlich, warum symmetrische Wände kaum untersucht worden sind. In der Arbeit von Wendtlandt et al. wurden Gleichgewichtsdichteprofile senkrecht zu den Wänden mit Hilfe der NRA untersucht. Ihre Ergebnisse waren in qualitativer Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten erwarteten [126, 133, 146] Phasen.

Untersuchungen der Kinetik einer Polymermischung zwischen zwei Wänden wurden von Dalnoki–Veress et al. [165] durchgeführt. Hierbei wurde eine Mischung aus Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) auf ein Siliziumoxid ( $\text{SiO}_x$ ) Substrat aufgebracht. Anschließend wurde die Mischung durch eine weitere  $\text{SiO}_x$ -Schicht abgeschlossen. Es ist bekannt, dass das Silikat PMMA bevorzugt. Verschiedene Dicken des Filmes und der abschließenden Silikatschicht wurden berücksichtigt. Die Morphologie der Phasentrennung wurde mit Hilfe hochauflösender Lichtmikroskopie betrachtet, wobei der Unterschied des Brechungsindex der zwei Polymersorten den nötigen Kontrast zum Erkennen der zwei Sorten lieferte. Diese Experimente zeigten, dass die Dicke der abschließenden Silikatschicht einen wesentlichen Einfluss auf die Phasentrennung nimmt: Für sehr dünne abschließende Schichten wurde eine laterale Phasentrennung beobachtet, wobei sich mit dicken Abschlusschichten gar keine Grenzflächen senkrecht zu den Wänden zeigten. Vielmehr wurden lamellare Phasen parallel zu den Wänden ausgebildet. Quantitativ lässt sich dieses Phänomen mit Hilfe der Deformation der zweiten Silikatschicht erklären. Dynamische Untersuchungen von Polymerfilmen zwischen zwei harten symmetrischen Wänden wurden meines Wissens nicht durchgeführt.

### 4.3.2 Wahl der Parameter

Die Untersuchung einer Polymermischung zwischen zwei symmetrischen Wänden hat im Rahmen dieser Arbeit das Ziel, den Unterschied in der kollektiven Dynamik einer Mischung aus kleinen, quasipunktförmigen Molekülen und aus Molekülen, die eine erhebliche Ausdehnung haben, direkt im Ortsraum darzustellen. Nachdem bekannt ist, welche möglichen Phasen in einer binären Polymermischung, die von zwei Wänden, die jeweils A-Polymere energetisch bevorzugen, eingeschlossen wird, muss überlegt werden, welcher Teil des Phasendiagramms besonders geeignet ist, um diesen Unterschied zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik möglichst deutlich und mit dem geringsten nötigen Rechenaufwand darzulegen. Prinzipiell sollte besonders die Anreicherung der Dichte der A-Polymere an den Wänden, d.h. die zeitliche Entwicklung des Dichteprofiles  $\phi_A(x)$  senkrecht zu den Wänden den erwarteten Effekt zeigen. Schaut man sich also einen Quench von einer homogenen Mischung mit sehr kleinem  $\chi N$  ohne Wandwechselwirkung zu einem  $\chi N$  nahe aber unterhalb  $\chi_c N$  mit eingeschalteter Wandwechselwirkung an, sollte die Anreicherung an den Wänden deutlich werden. Bei diesen Temperaturen tritt keine laterale Phasentrennung auf, so dass es bei den Mean-Field-Rechnungen ausreicht, eindimensionale Rechnungen durchzuführen. Dadurch ist es möglich sehr viele Basisfunktionen zu verwenden, was wiederum zu einer genaueren Beschreibung des Systems führt. In Abbildung 4.11

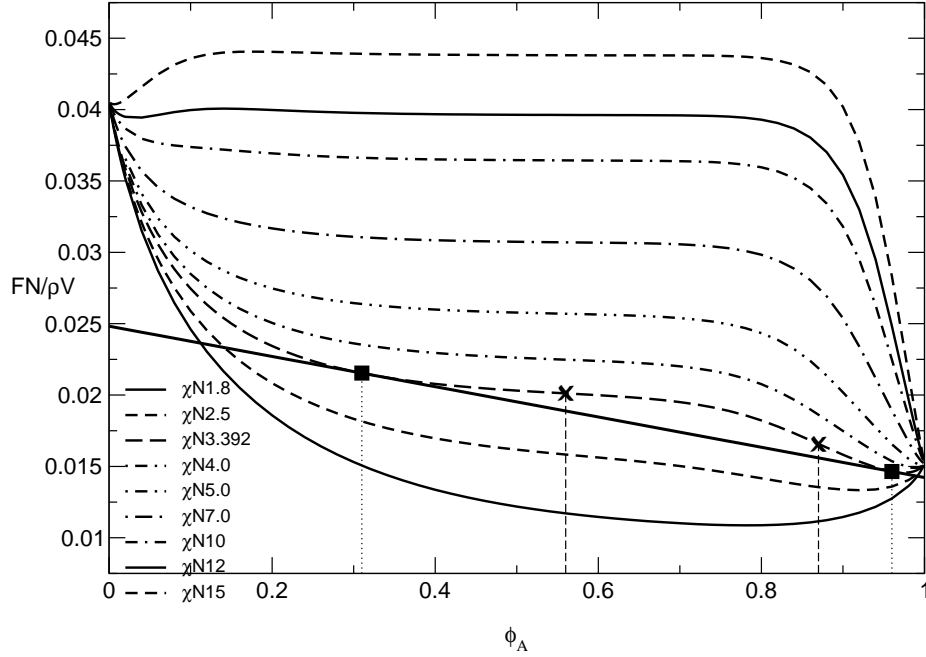


Abbildung 4.11: Freie Energie des Systems als Funktion der mittleren Dichte  $\bar{\phi}_A$  für verschiedene angegebene Werte von  $\chi N$ . Die zwei quadratischen Symbole bezeichnen die Koexistenzwerte der Phasentrennung für  $\chi N = 3.392$ . Die zwei Kreuzsymbole grenzen das instabile Gebiet ein.

ist die freie Energie eines Films der Breite  $\Delta = 2.83R_e$  mit den Wandwechselwirkungsparametern  $\Lambda N := \Lambda_1 N = \Lambda_2 N = 2.41$  in Abhängigkeit der mittleren Dichte der A-Monomere für verschiedene Werte von  $\chi N$  aufgetragen. Für die Breite des Randbereichs gilt  $\varepsilon = 0.15R_e$ .

Bei kleineren Werten von  $\chi N$ , wie für  $\chi N = 1.8$  gezeigt, ist die Krümmung der freien Energie immer positiv. Dies ist bekanntlich gleichbedeutend damit, dass unabhängig von der Zusammensetzung die Mischung immer homogen ist. Man befindet sich also im Einphasengebiet, wobei beachtet werden muss, dass die Dichte des Systems parallel zu den Wänden zwar homogen ist, aber die Wechselwirkung doch zu Anreicherungsschichten an den Wänden führt. Für höhere Werte von  $\chi N$  – ab  $\chi N = 2.5$  in der Abbildung – stellt man fest, dass es Bereiche gibt, in denen die Krümmung negativ ist. Für den Fall  $\chi N = 3.392$  zum Beispiel ist im gekennzeichneten Bereich  $0.56 < \bar{\phi}_A < 0.87$  die Krümmung der freien Energie negativ. Betrachtet man ein homogenes System mit einer mittleren Dichte, die in diesem Bereich liegt, findet spontane Phasentrennung statt, da mit einer negativen Krümmung eine Instabilität des Systems einhergeht. Die Koexistenzwerte  $\phi_{\text{coex}}^{(1)}(\Delta)$  und  $\phi_{\text{coex}}^{(2)}(\Delta)$  der Dichte, die sich nach der Phasentrennung in den zwei Phasen einstellen, sind durch die zwei Berührungspunkte einer an die freie Energie angelegten Tangente gegeben. Dadurch ist die Bedingung, dass das chemische Potential in beiden Phasen gleich groß sein muss

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_{\phi_{\text{coex}}^{(1)}} = \left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_{\phi_{\text{coex}}^{(2)}}, \quad (4.51)$$

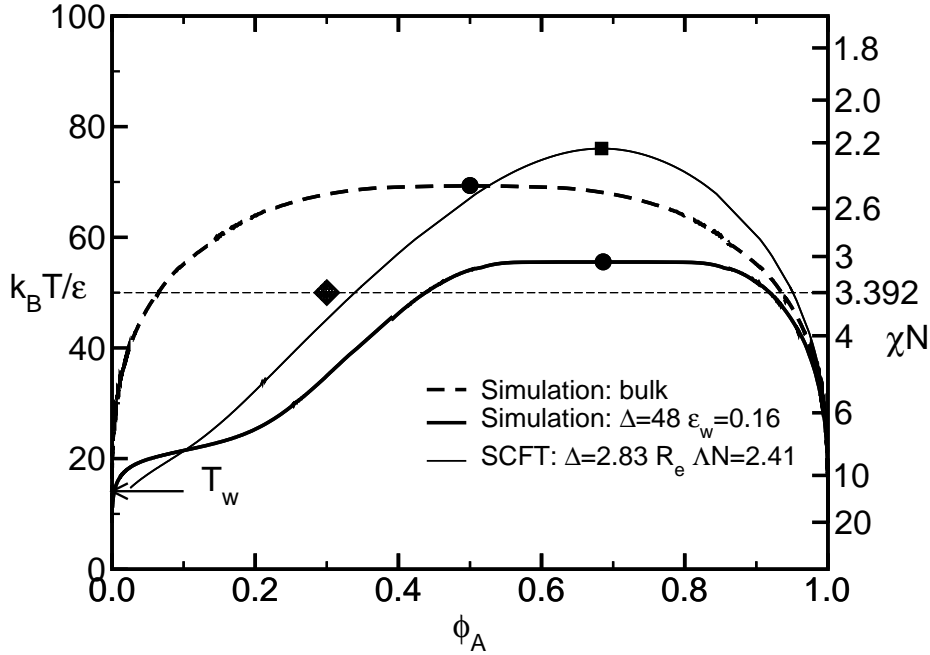


Abbildung 4.12: Phasendiagramm für eine Polymermischung zwischen zwei symmetrischen Wänden mit der Wandwechselwirkungsstärke  $\Lambda N = 2.41$  und einer Filmdicke  $\Delta = 2.83R_e$ , wie es sich aus SCFT und Monte Carlo Simulationen ergibt (Entnommen aus [48]). Überhalb der Kurven befindet man sich im Einphasengebiet; unterhalb im Zweiphasengebiet. Die Raute bezeichnet die Stelle im Phasendiagramm, bei der die Berechnungen durchgeführt werden.

erfüllt. Gegenüber der Situation im Bulk, bei der das Phasendiagramm symmetrisch um  $\phi_c = 0.5$  ist, zeigt der Verlauf der freien Energie über der Dichte, dass dies für eine Polymermischung zwischen symmetrischen Wänden offensichtlich nicht gegeben ist, wie auch qualitativ in Abschnitt 4.1.2 begründet. Eine genaue Untersuchung des Phasenverhaltens dünner Filme zwischen symmetrischen Wänden mittels Monte Carlo Simulationen, die das Bondfluktuationsmodell verwenden, und SCFT kann in Referenz [48] gefunden werden. Hier findet man auch das Phasendiagramm des betrachteten Systems, das in Abbildung 4.12 gezeigt ist. Die eingezeichneten Linien sind die Koexistenzlinien. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der SCFT schon bei  $\chi N = 2.5$  Phasentrennung auftreten kann, während in den Simulationen noch keine beobachtet wird. Diese Unterschiede stammen daher, dass die Mean-Field-Theorie Fluktuationen in der Zusammensetzung vernachlässigt.

Die gewählten Parameter zur Untersuchung der Anreicherungsschichten sind:  $\chi N = 3.392$ ,  $\bar{\phi}_A = 0.3$  mit einer Breite des Systems von  $\Delta = 2.83R_e$ . Drei verschiedene Breiten des Randfelds  $\epsilon = 0.1, 0.15, 0.2R_e$  werden berücksichtigt; für den Wandwechselwirkungsparameter gilt  $\Lambda N = 2.41$ . Das rautenförmige Symbol in Abbildung 4.12 signalisiert, wo man sich im Phasendiagramm mit diesen Parametern befindet. Wie in den Abbildungen 4.11 und 4.12 gezeigt, gibt es

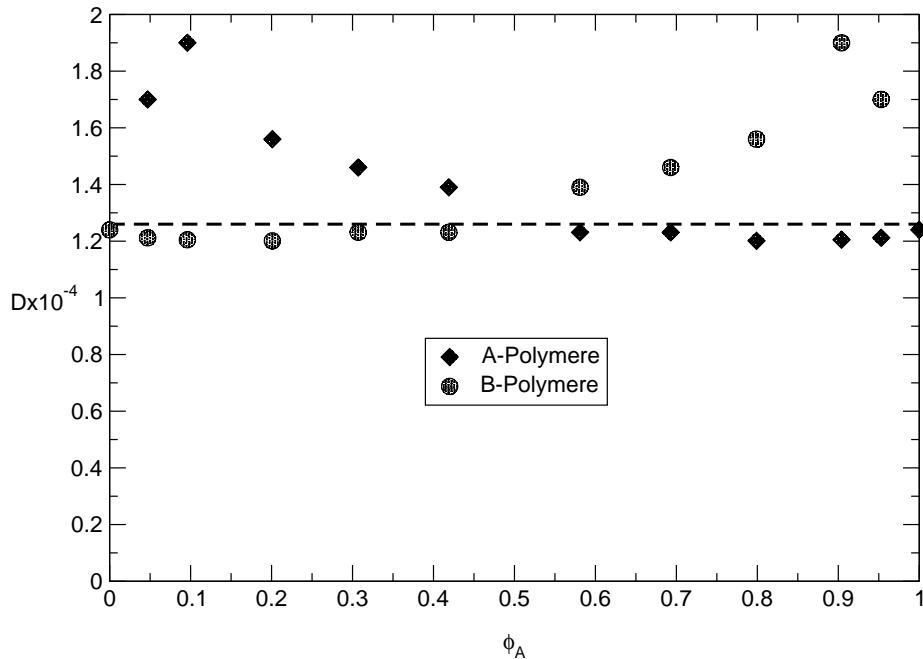


Abbildung 4.13: In Simulationen gemessene Diffusionskonstante  $D$  als Funktion der mittleren Dichte  $\bar{\phi}_A$  der A-Polymere.

bei  $\chi N = 3.392$  die Möglichkeit einer Phasentrennung, die gewählte mittlere Dichte ist jedoch so gering, dass man sich noch im stabilen Einphasengebiet des Phasendiagramms befindet. Betrachtet man also ein anfänglich homogenes System –es wurde  $\chi N = 0$  angenommen– ohne Wandwechselwirkung und quencht das System zu dem gewählten Flory–Huggins–Parameter, wobei man gleichzeitig die Wandwechselwirkung einschaltet, tritt kein tatsächlicher Phasenübergang ein, sondern nur eine Anreicherung der A-Komponente an den Wänden, die durch die Wandwechselwirkung hervorgerufen wird. Da laterale Aufspaltung nicht eintritt, ist es, wie gewünscht, ausreichend, ein eindimensionales System zu betrachten.

Um quantitative Vergleiche mit den Monte Carlo Simulationen durchzuführen, muss auch die Diffusionskonstante in den verschiedenen Methoden aufeinander abgebildet werden. Wie bereits erwähnt, kann die Diffusionskonstante in unmittelbarer Nähe der Wände beeinflusst werden. Vernachlässigt man diesen Randbereich, muss man dennoch untersuchen, inwieweit die Diffusionskonstante auch in der Mitte des Filmes als konstant angesehen werden darf, und nicht eine Funktion der Zusammensetzung ist. Die Diffusionskonstante, wie sie aus Monte Carlo Simulationen bei  $\chi N = 3.392$  für das Bulk hervorgeht, ist in Abbildung 4.13 als Funktion der mittleren Zusammensetzung dargestellt. Man findet, dass die Diffusionskonstante für die Spezies Polymere sehr konstant ist, die gerade in der Mehrheit ist. Sind die Polymere einer Sorte lokal in der Unterzahl, können sich diese etwas schneller bewegen, was die erhöhte Diffusionskonstante ausdrückt. Durch die abstoßende Wechselwirkung zwischen den Polymeren unterschiedlicher Sorte werden sich die Polymere der Minoritätskomponente in ihrer Ausdeh-

Parameter	SCFT	MC
Kettenlänge	$N = 32$	
Längenskala	Segmentlänge $b = 3.05$	
	$\Delta = 2.83R_e$	$\Delta = 48; L_y = L_z = 64$
Zeitskala	$\tau = R_e^2/D = 7.75 \times 10^5$ MCS	
	$D = 4.37 \times 10^{-7}R_e^2/\text{MCS}$	$1.26 \times 10^{-4}/\text{MCS}$
Temperaturskala	$\chi N = 0 \rightarrow 3.392$	$\varepsilon = 0 \rightarrow 0.02$
Wandwechselw.	$\Lambda_1 N = \Lambda_2 N = 2.41$	$\varepsilon_w = 0.16$
Teilchenzahl	$\bar{\phi}_A = 1 - \bar{\phi}_B = 0.3$	3686 A-, 8602 B-Mon.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der in den Simulationen und SCFT-Berechnungen verwendeten Parameter zur Untersuchung der Anreicherung an den Wänden in einem symmetrischen Film.

nung verkleinern, wodurch ihnen aber wiederum mehr ‚freies Volumen‘ zur Verfügung steht, das die schnellere Bewegung dieser Polymere erklärt. Dennoch sind die Unterschiede so gering, dass man in den SCFT-Berechnungen eine dichteunabhängige Diffusionskonstante verwenden darf, ohne die Dynamik wesentlich zu beeinflussen. Für das betrachtete System wurde  $D = 1.26 \times 10^{-4}/\text{MCS} = 4.37 \times 10^{-7}R_e^2/\text{MCS}$  gewählt.

Die genauen Parameter mit den entsprechenden Werten in den Simulationen und den Berechnungen sind in Tabelle 4.1 nochmals zusammengefasst.

### 4.3.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Dichteprofile der A-Polymere zu verschiedenen Zeiten nach dem Quench und dem Einschalten der Wandwechselwirkung gezeigt, wie sie sich mit den verschiedenen Methoden ergeben. Da das Hauptaugenmerk auf den Unterschied zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik gerichtet ist, und man im Bulk gesehen hat, dass die Berücksichtigung zufälliger Fluktuationen im Wesentlichen nur zu einer Verschiebung des gültigen Zeitregimes geführt hat, ist bei den DSCFT- und EPD-Berechnungen auf diese Fluktuationen verzichtet worden.

In den SCFT-Berechnungen lässt sich, wie in Abschnitt 4.2 erläutert, eine effektive Filmdicke  $\Delta$  definieren, so dass  $\rho\Delta L_x L_y = nN$  gilt. Da man in den Simulationen keinen Abfall der Gesamtdichte an den Wänden findet, muss die Breite des Filmes in den Simulationen mit der effektiven Filmdicke  $\Delta$  gleichgesetzt werden. Die bedeutet wiederum, dass die tatsächliche Filmdicke  $\Delta^0$ , die man in den SCFT-Berechnungen verwendet, gerade um die Breite  $\varepsilon$  der Randzone vergrößert werden muss. Da in den Rechnungen, die zu den folgenden Ergebnissen führten, eine Breite des Randfelds von  $\varepsilon = 0.15R_e$  gewählt wurde, betrug die tatsächliche Filmdicke  $\Delta^0 = 2.98R_e$ . Die



aus der SCFT resultierenden Dichteprofile stellen durch die Abnahme der Dichte in unmittelbarer Nähe der Wände kein realistisches Profil dar, so dass für den Vergleich mit den Monte Carlo Ergebnissen das auf die Gesamtdichte  $\Phi_0$  normierte Gesamtdichteprofil im Bereich  $\varepsilon/2 \leq x \leq \Delta^0 - \varepsilon/2$  benutzt wurde, welches gerade die Breite  $\Delta$  hat.

Die Monte Carlo Simulationen wurden auf einer Convex SPP durchgeführt, wobei die zeitliche Entwicklung von 32 Konfigurationen parallel betrachtet wurde. Es wurden bis zu  $7 \times 10^6$  MCS durchgeführt, wofür ca. 30 Minuten CPU-Zeit pro Prozessor benötigt wurden.

Die DSCFT- und EPD-Berechnungen konnten mit Hilfe des Linux-Clusters der Arbeitsgruppe, der aus mehreren PCs besteht, die mit verschiedenen Intel Pentium Prozessoren mit einer Taktfrequenz zwischen 400 und 800 MHz ausgestattet sind, durchgeführt werden. Bei den DSCFT-Berechnungen wurden 50 Basisfunktionen verwendet. Die maximale Zeit, die erreicht wurde, entspricht ca.  $7 \times 10^5$  MCS, wofür ungefähr 65 Tage CPU-Zeit benötigt wurden. Da die EPD-Methode wesentlich schneller ist, wurden hierfür 75 Basisfunktionen verwendet. Es wurden Rechnungen mit bis zu  $2 \times 10^6$  MCS durchgeführt, die ca. einen Tag an CPU-Zeit in Anspruch nahmen. Man erkennt also deutlich, dass die EPD-Methode auch hier wesentlich schneller ist.

Abbildungen 4.14a) und b) zeigen die Dichteprofile, wie sie sich aus Monte Carlo Simulationen und DSCFT mit lokaler Kopplung ergeben. Wie auch in den folgenden Diagrammen repräsentieren die dünnen durchgezogenen Linien mit den ausgefüllten Symbolen die Monte Carlo Ergebnisse. Die dickeren gestrichelten Linien mit den nicht ausgefüllten Symbolen sind die SCFT-Resultate zu den entsprechenden Zeiten.

Betrachtet man in Abbildung 4.14a) als erstes die Profile in unmittelbarer Nähe der Wände zu frühen Zeiten, stellt man fest, dass die Dichte bei der DSCFT an den Wänden zuerst sehr schnell zunimmt und anschließend nur sehr langsam weiter anwächst. Die Monte Carlo Simulationen hingegen zeigen ein wesentlich langsames und kontinuierliches Anwachsen der Dichte. Auch die Betrachtung der Profile weiter innen im Film zeigt, wie auch schon bei der spinodalen Entmischung im Bulk gesehen, dass die Geschwindigkeit des gesamten Anreicherungsprozesses durch die DSCFT deutlich überschätzt wird.

Die Teilchen, die sich an der Wand anlagern, müssen von weiter innen im Film herkommen. Bei lokaler Dynamik erwartet man, dass sich die Teilchen nur aus der nächsten Umgebung an die Wand hinbewegen. Dies bewirkt, dass die Schicht, aus der die Teilchen an der Wand herkommen, die sogenannte *Depletion-Schicht*, eine starke Krümmung im Dichteprofil aufweist und relativ schmal ist. Bei nichtlokaler Dynamik werden Teilchen von weiter innen im Film zur Wand transportiert, was wiederum zu einer weniger starken Krümmung im Dichteprofil und einer breiteren Depletion-Schicht führt. Diese Erwartungen werden durch die Simulations- und SCFT-Ergebnisse bestätigt: Schaut man sich die DSCFT-Profil für die ersten paar Zeiten an, erkennt man, dass das Dichteprofil der Depletion-Schicht sehr schnell eine große Krümmung aufweist und die Dichte in unmittelbarer Nähe zur Wand deutlich reduziert wird. Das Profil in der Mitte des Filmes wird zuerst kaum verändert. Betrachtet man aber die Monte Carlo Ergebnisse, stellt man fest, dass die Krümmung der Profile im Bereich der reduzierten Dichte nie so groß wird wie bei der DSCFT und das Minimum des Profils in der Depletion-Schicht wesentlich langsamer abnimmt als bei lokaler Kopplung. Vergleicht man die DSCFT-Profil mit den Simulationsprofilen anhand der Reduktion der Dichte in der Depletion-Schicht und nicht anhand der

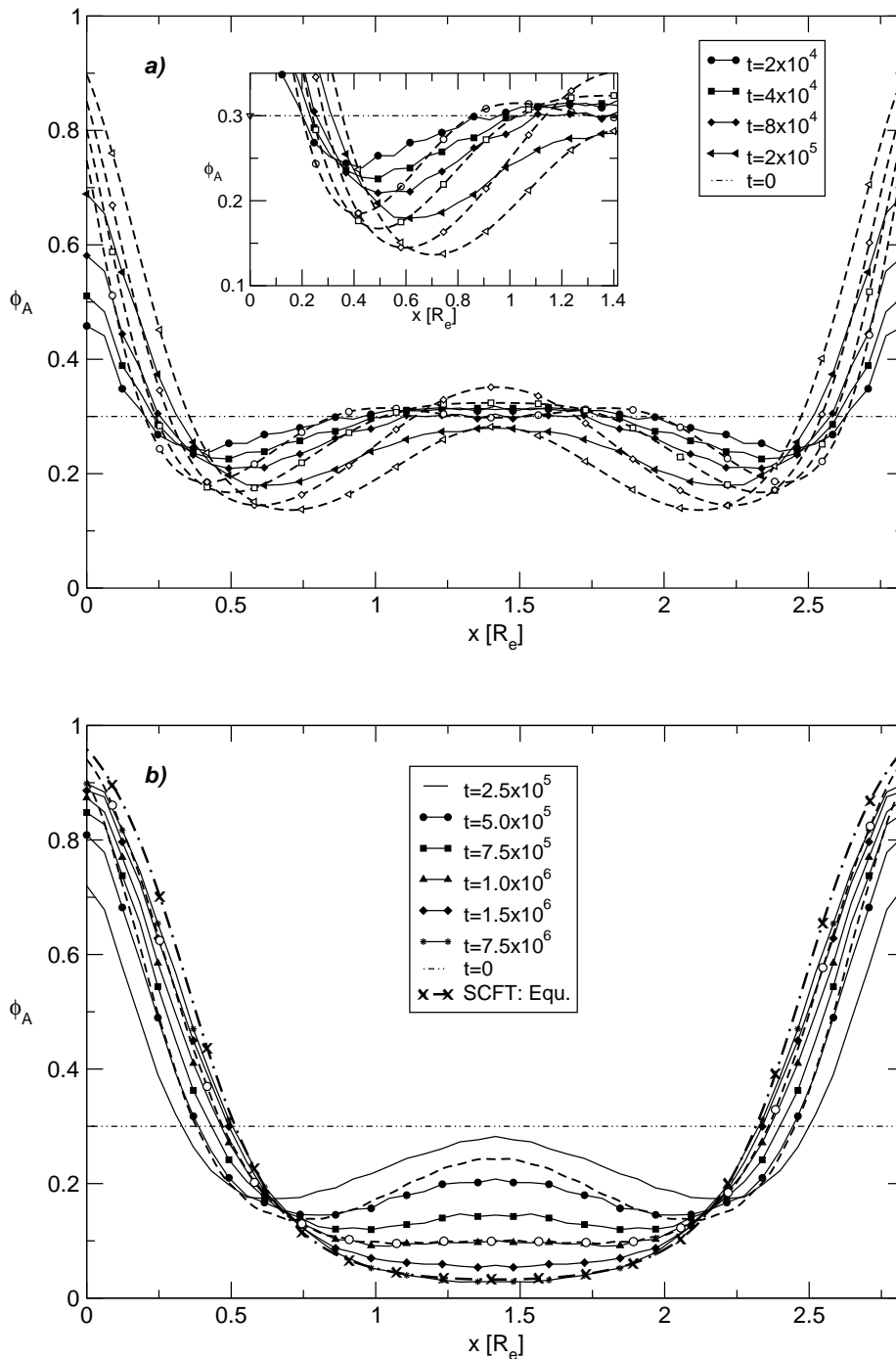


Abbildung 4.14: Dichteprofile senkrecht zu den Wänden für die angegebenen Zeiten. Die gestrichelten Linien mit nicht ausgefüllten Symbolen ergeben sich aus DSCFT-Berechnungen mit lokaler Kopplung; die durchgezogenen Linien mit ausgefüllten Symbolen sind die Simulationsergebnisse zu den entsprechenden Zeiten. Das kleine Schaubild von a) zeigt die Depletion-Schicht.

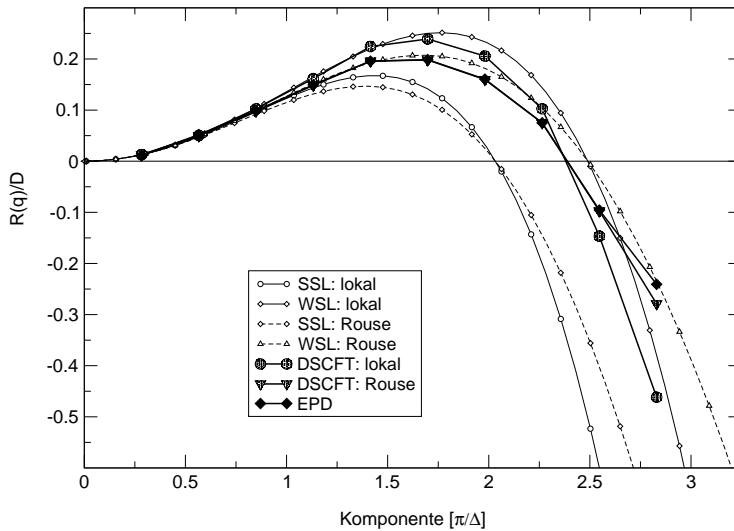


Abbildung 4.15: Bulkrelaxationsraten für das betrachtete System ohne Wände bei  $\bar{\phi}_A = 0.3$  als Funktion der Komponente der Basisfunktionen senkrecht zum Film.

Zeit, zeigt sich, dass die Breite der Schicht, aus der die Teilchen an die Wand bewegt werden, in den Simulationen wesentlich breiter ist. Auch in der Mitte des Filmes findet man Unterschiede in den Ergebnissen der zwei Methoden. Anfänglich wird die Dichte in der Mitte bei der DSCFT-Methode kaum beeinflusst. Wenig später findet man aber ein Anwachsen der Dichte. Die Simulationen zeigen dagegen fast keinen Anstieg in der Mitte des Films. Vielmehr wird die Dichte durch die Nichtlokalität der Dynamik schon viel früher in der Mitte reduziert wie bei der DSCFT. Eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Dichte in den DSCFT-Berechnungen könnte die auch experimentell beobachtete [168–170] oberflächeninduzierte spinodale Entmischung [171–173] liefern: Der verwendete Flory–Huggins–Parameter  $\chi N = 3.392$  würde im Bulk spinodale Entmischung hervorrufen. Die Wände bewirken im betrachteten Fall, dass sich parallel zu den Wänden Gebiete bilden, in denen die Dichte der Polymere erhöht bzw. erniedrigt wird. Spinodale Entmischung ist nun in der Lage, die Dichte in diesen Bereichen weiter zu erhöhen bzw. zu erniedrigen. Abbildung 4.15 zeigt die mit den verschiedenen SCFT-Methoden berechnete Relaxationsrate für ein eindimensionales Bulksystem mit  $\chi N = 3.392$  und  $\bar{\phi}_A = 0.3$ . Anstatt den Wellenvektor in Einheiten von  $1/R_e$  auf der Abszisse aufzutragen, wurde er in Einheiten von  $\pi/\Delta$  aufgetragen, so dass man direkt sieht, welche Komponente der Dichte insbesondere beeinflusst werden sollte. Die dünnen durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien mit kleinen nicht ausgefüllten Symbolen sind die durch Gleichung (3.14) gegebenen Relaxationsraten für den WSL und den SSL bei lokaler bzw. Rouse’scher Dynamik. Die Linien mit großen ausgefüllten Symbolen sind Ergebnisse von SCFT-Rechnungen. Man sieht, dass man beim Anreicherungsprozess an der Wand für die erste Dichtemode mit  $q = \pi/\Delta$  durchaus einen Einfluss der spinodalen Entmischung beobachten sollte. Die erste Mode mit dem Wellenvektor  $q = \pi/\Delta$  wird durch die Anreicherung an den Wänden angeregt. Durch spinodale Entmischung wird diese Mode verstärkt, was zu einer Erhöhung der Dichte in der Mitte des Films führt. Die zweite Mode mit  $q = 2\pi/\Delta$  sollte bei der spinodalen Entmischung deutlicher anwachsen als die erste. Bei der getroffenen Wahl der symmetrischen Basisfunktionen wird diese aber nicht berücksichtigt, und sollte ohne zufällige Fluktuationen auch nicht angeregt werden. Gerade bei lokaler Dynamik, wenn sich der

Anreicherungsprozess im Wesentlichen nur in Gebieten nahe zur Wand abspielt, kann sich die spinodale Entmischung in der Mitte des Films durch einen Anstieg der Dichte bemerkbar machen, was in DSCFT-Rechnungen mit lokaler Kopplung zu frühen Zeiten beobachtet wird. Zu späteren Zeiten bzw. bei Nichtlokalität der Dynamik bewirkt die Anreicherung an den Wänden, dass die spinodale Entmischung unterdrückt wird, da auch Teilchen von weiter innen im Film an die Wand transportiert werden müssen.

Betrachtet man in Abbildung 4.14b) die Dichteprofile zu späteren Zeiten, erkennt man noch immer ein langsames Anwachsen der Dichte an der Wand in den Simulationen, während die Dichte bei den DSCFT-Berechnungen schon annähernd ihren Gleichgewichtswert erreicht hat. Vergleicht man das Profil aus den Monte Carlo Simulationen zur Zeit  $5.0 \times 10^5$  MCS mit dem DSCFT-Profil nach der halben Zeit  $2.5 \times 10^5$  MCS, findet man eine gute Übereinstimmung im Verlauf der Flanken und der Lage des Minimums der Dichte. Die Mitte der Profile zeigt aber wieder den Unterschied in der kollektiven Dynamik: Lokale Dynamik bewirkt, dass die Dichte in der Mitte höher ist und die Krümmung im Profil größer ist. Der Vergleich des Monte Carlo Profils zur Zeit  $1.0 \times 10^6$  MCS mit dem DSCFT-Profil zur Zeit  $5.0 \times 10^5$  MCS (Bis zu ungefähr dieser Zeit wurde mittels der DSCFT-Methode gerechnet, so dass in Abbildung 4.14b) nur zwei DSCFT-Profile gezeigt werden.) zeigt, dass der gesamte Prozess von homogener Mischung zu Gleichgewichtsphase ungefähr doppelt so lange dauert in den Simulationen.

Schaut man sich schließlich das Monte Carlo Dichteprofil zur Zeit  $7.5 \times 10^6$  MCS und das SCFT-Gleichgewichtsprofil an, findet man in der Mitte eine sehr gute Übereinstimmung. In unmittelbarer Nähe zu den Wänden unterscheiden sich die Profile auch nur schwach voneinander. Diese gute Übereinstimmung der Dichteprofile im Gleichgewicht rechtfertigt die gewählte Methode zur Abbildung der SCFT-Profile auf die Monte Carlo Profile.

Abbildungen 4.16a) und b) zeigen nun die entsprechenden Profile unter Verwendung der EPD-Methode und den Monte Carlo Simulationen. Wie schon im Bulk erläutert, siehe Abschnitt 2.2.1, ist die Berechnung der physikalischen Dichte aus den Feldvariablen, die bei der EPD-Methode also einzige Variablen zur Beschreibung des Systems übrig bleiben, nicht eindeutig. Für die in Abbildung 4.16 gezeigten Dichteprofile wurde

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left( \Phi_0(\mathbf{r}) + \frac{W(\mathbf{r}) + 2H(\mathbf{r})}{\chi N} \right) \quad (4.52)$$

verwendet.

Schaut man sich wieder zuerst die Dichte an den Wänden an, nimmt diese bei der EPD-Methode zwar immer noch deutlich schneller zu als bei den Simulationen, aber dennoch wesentlich langsamer und kontinuierlicher als man bei der DSCFT beobachtet. Die lokale Dynamik, d.h. die quasipunktförmige Bewegung der Polymere ermöglicht, wie man gesehen hat, dass sich die Polymere sehr schnell zur Wand bewegen können. Die nichtlokale Dynamik, bei der die Ausdehnung der Polymere mitberücksichtigt wird, hat den Einfluss, dass die Anreicherung langsamer stattfinden muss, da eine Kette, die von einer Wand angezogen wird, bei ihrer Bewegung zur Wand durch ihre Ausdehnung zum Beispiel die Reibung an anderen Ketten oder chemische Kräfte überwinden muss.

Betrachtet man weiter innen liegende Schichten, zeigt die EPD-Methode von Anfang an, dass die zur Wand transportierten Teilchen nicht nur aus der zur Wand nächsten Schicht stam-

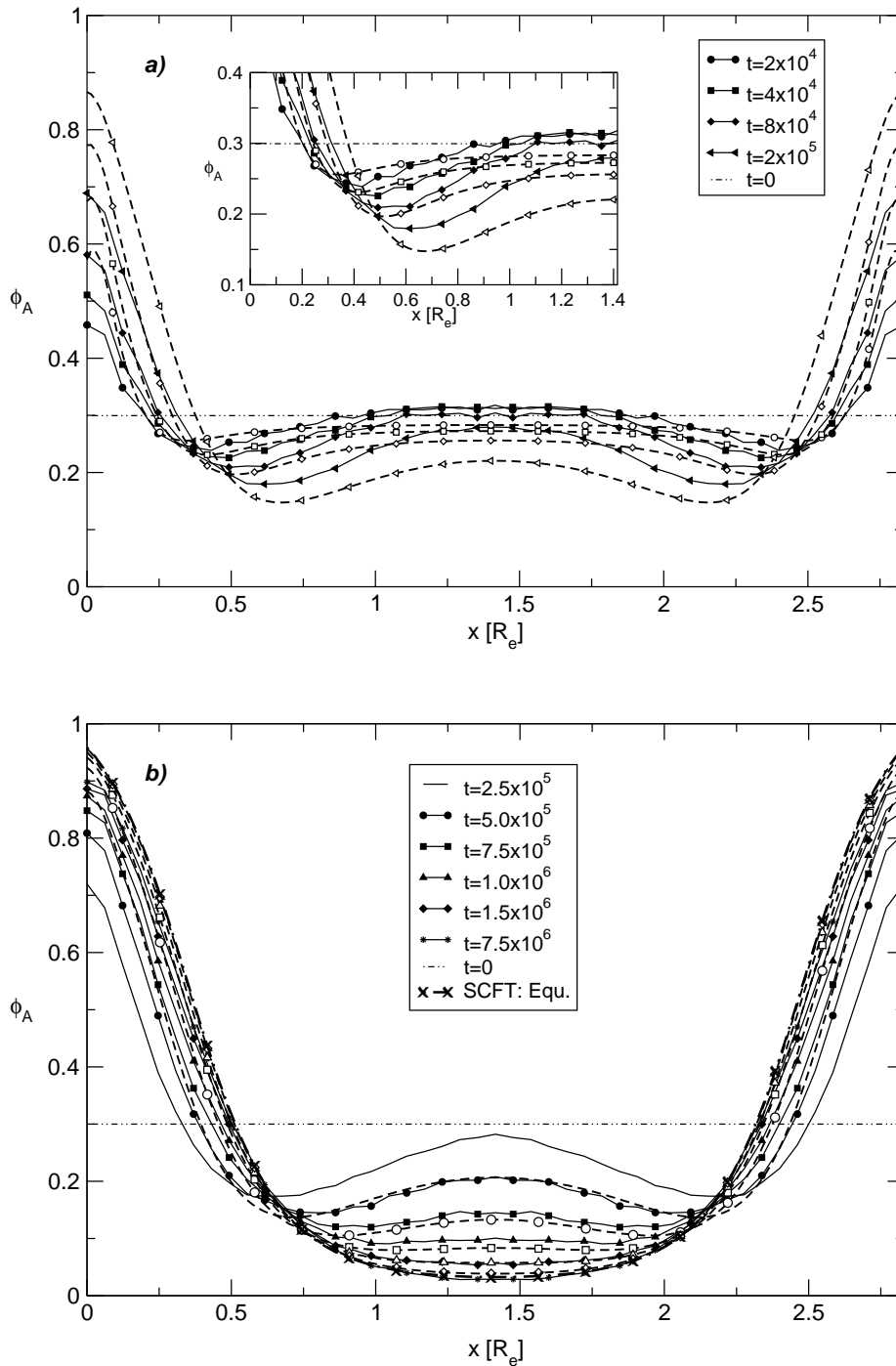


Abbildung 4.16: Vergleich der mittels EPD gewonnenen Dichteprofile mit den Simulationsergebnissen. Um die Dichte aus den Feldern zu berechnen, wurde Gleichung (4.52) verwendet.

men, sondern auch aus weiter innen liegenden Schichten. Dies wird daran deutlich, dass die Dichte in der Mitte des Films schon sehr früh abnimmt und nicht wie bei lokaler Dynamik durch spinodale Entmischung zunimmt. Auch die Krümmungen in den Profilen sind bei Weitem nicht so stark, wie sie sich bei der DSCFT ausgebildet hatten. Vergleicht man die EPD– mit den Monte Carlo–Ergebnissen weiter innen im Film, findet man eine gute Übereinstimmung der Lage der Dichteminima und anfänglich auch der Tiefe. Zu späteren Zeiten nimmt jedoch das Dichteminimum in der EPD–Methode schneller ab als in den Simulationen. In der Mitte des Films zeigen die Simulationen, dass die Dichte anfänglich konstant bleibt, dann ganz schwach zunimmt und anschließend wieder reduziert wird. Die EPD–Rechnungen weisen keinen Anstieg der Dichte in der Mitte auf.

Die Betrachtung der späteren Zeiten des Entmischungsprozesses in Abbildung 4.16b) zeigt, dass sich das Profil der Monte Carlo Simulationen zur Zeit  $t = 2.5 \times 10^5$  MCS deutlich von dem entsprechenden EPD–Profil unterscheidet. Da die Dichte in der Mitte des Filmes bei den Simulationen zuerst konstant war, muss das Profil erst das mit der EPD–Methode errechnete Profil ‚einholen‘, bevor die Profile wieder in allen Bereichen vergleichbar werden. Bei  $t = 5.0 \times 10^5$  MCS stimmt das Profil in den Simulationen mit dem EPD–Profil zur Zeit  $t = 2.5 \times 10^5$  MCS dann in allen Bereichen gut überein. Die weitere Entwicklung der Profile stimmt nicht nur in der Form der Profile gut überein, vielmehr ist auch die Zeitskala, mit der das System ins Gleichgewicht kommt, vergleichbar, wenn man die Zeit bis zur ersten Übereinstimmung der Profile in beiden Methoden abzieht. Die EPD–Berechnungen überschätzen die Geschwindigkeit bis zum Erreichen des Gleichgewichts nur wenig.

Im Bulk hat man gesehen, dass es bei der EPD–Methode im Wesentlichen unerheblich ist, ob man obige Gleichung (4.52) zur Berechnung der Dichte aus den äußeren Feldern verwendet, oder ob man die Dichte wie bei der DSCFT mit Hilfe der Beziehung, siehe auch Gleichung (1.49),

$$\phi_A = \phi_A^*[W_A] = \frac{\bar{\phi}_A V \delta Q_A}{Q_A \delta W_A} \quad (4.53)$$

identifiziert. Abbildung 4.17a) und b) zeigt die Dichteprofile zu den angegebenen Zeiten aus den Simulationen und der EPD–Methode, wobei diese Relation zur Berechnung der Dichten verwendet wurde. Auch ohne genauere Analyse erkennt man, dass sich die EPD–Profile von Abbildung 4.16 deutlich von denen in dieser Abbildung unterscheiden. Offensichtlich ist es nicht mehr egal, welche Gleichungen zur Berechnung der Dichte verwendet werden. Betrachtet man wieder zuerst den Randbereich an den Wänden, ergibt die EPD–Methode in Abbildung 4.17 ein sehr starkes Anwachsen der Dichte an den Wänden, welches zwar nicht so sprunghaft wie bei der DSCFT mit lokaler Kopplung ist, aber dennoch in sehr kurzer Zeit sehr hohe Werte erreicht. Schon bei  $t = 2.0 \times 10^5$  MCS ist fast der Gleichgewichtswert erreicht. Untersucht man anhand der Dichte der weiter innen liegenden Schichten, woher die Teilchen an der Wand stammen, fällt auf, dass das Dichteprofil sehr flach ist. Man erkennt nahezu gar keine Struktur. Scheinbar gibt es aus der Mitte des Filmes einen kontinuierlichen Strom zur Wand hin. Auch bei nichtlokaler Dynamik ist ein solches Verhalten bei der betrachteten Filmstärke eher unwahrscheinlich. Zu späteren Zeiten, wie in Abbildung 4.17b) gezeigt, ändert sich das Profil im Wesentlichen nur noch in der Mitte, bis der Gleichgewichtswert erreicht ist. Ein qualitativer Vergleich der Monte Carlo Profile mit diesen EPD–Profilen ist eigentlich nicht möglich. Die eher unphysikalische

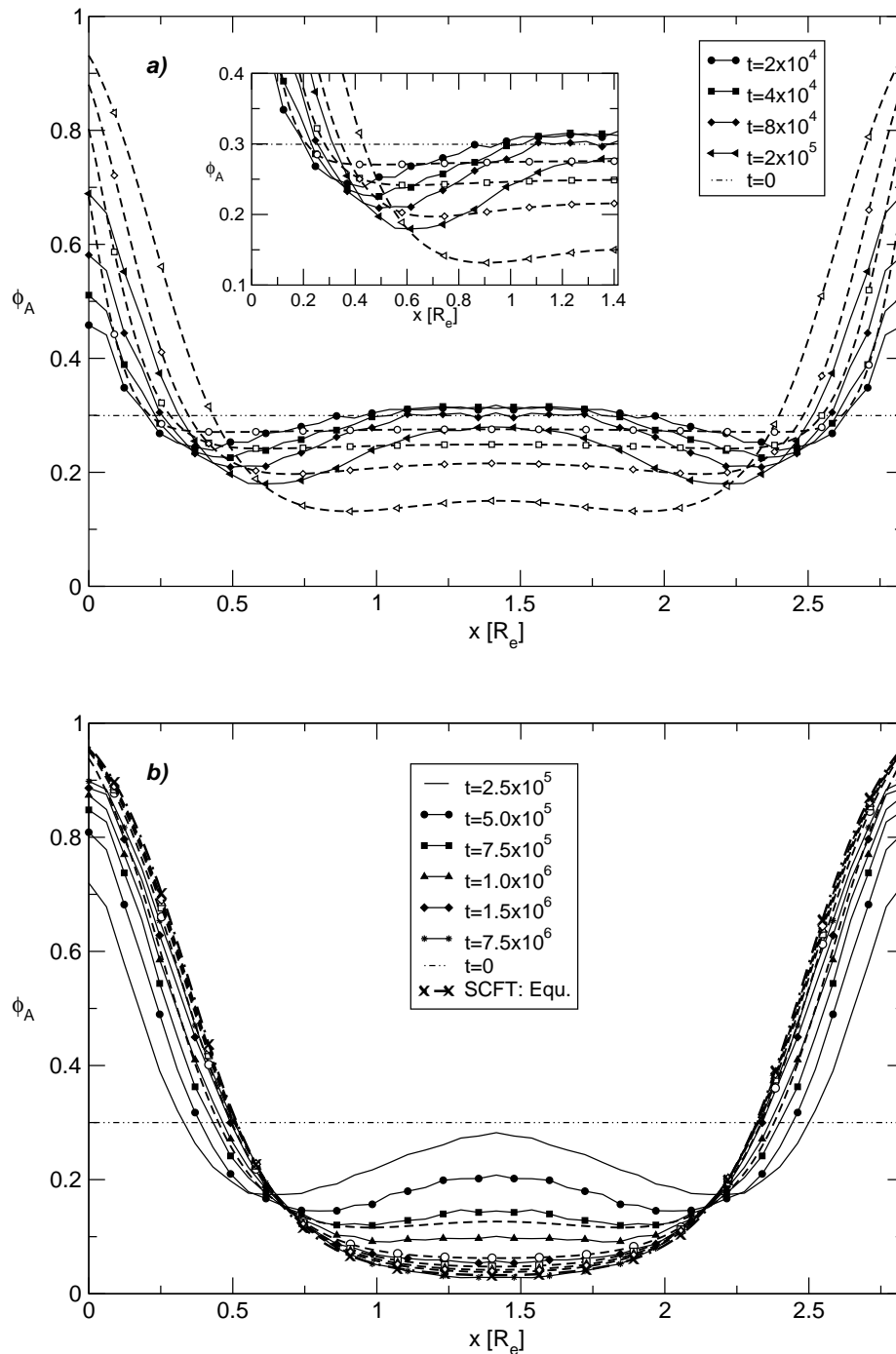


Abbildung 4.17: Vergleich von EPD-Profilen, bei denen die Dichte mit  $\phi^*$ , gemäß Gleichung (4.53), gleichgesetzt wurde, mit den Simulationsergebnissen. Ein Vergleich ist kaum möglich.

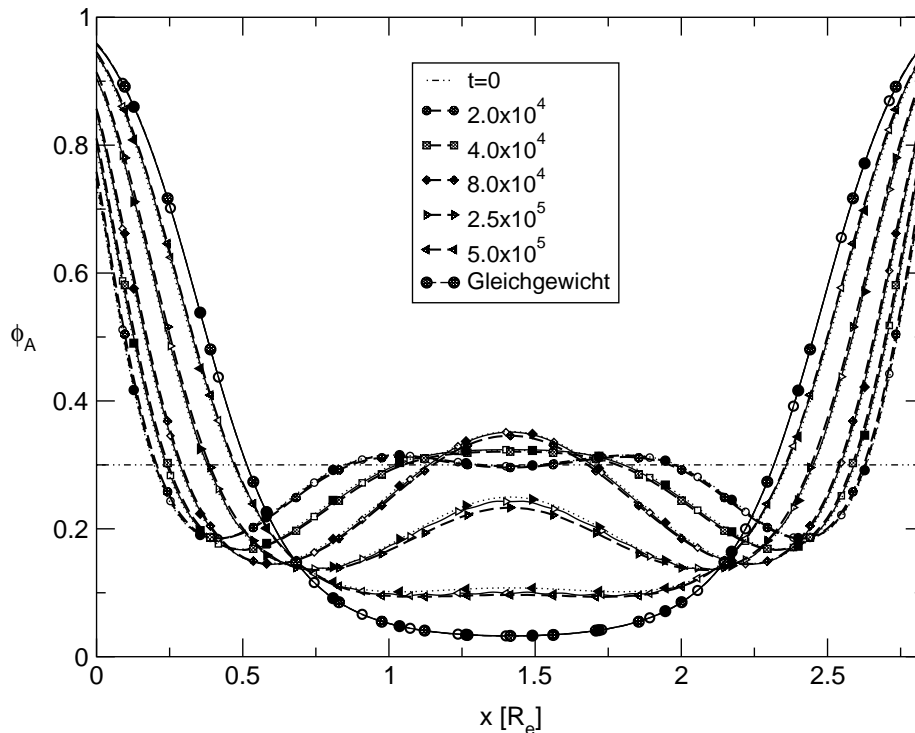


Abbildung 4.18: Mit DSCFT erzeugte Dichteprofile zu den verschiedenen angegebenen Zeiten für verschiedene Breiten des Randfelds  $\varepsilon$ . Für die dicken gestrichelten Linien mit grauen Symbolen gilt  $\varepsilon = 0.15R_e$ , für die dünnen durchgezogenen Linien mit weißen Symbolen  $\varepsilon = 0.1R_e$  und für die gepunkteten Linien mit schwarzen Symbolen  $\varepsilon = 0.2R_e$ .

Natur der gezeigten Profile führt zu dem eindeutigen Schluss, dass eine Interpretation der Dichte aus den äußeren Feldern bei Betrachtung von Filmen nur mit Gleichung (4.52) möglich ist.

Um SCFT-Berechnungen für einen dünnen Film durchzuführen, muss man eine Gesamtdichte einführen, die an den Rändern kontinuierlich abnimmt. Man nimmt an, dass die genaue Wahl der Breite  $\varepsilon$  des Randfelds wie auch die Form der Wandwechselwirkung, deren Reichweite aus technischen Gründen gleich  $\varepsilon$  gesetzt wird, auf die Prozesse im Film keinen Einfluss hat, solange sie wesentlich kleiner als die Ausdehnung einer Kette ist. Um zu zeigen, dass dies tatsächlich der Fall ist, wurden die zuvor gezeigten SCFT-Berechnungen auch mit  $\varepsilon = 0.1R_e$  und  $\varepsilon = 0.2R_e$  durchgeführt. Die Profile, die mit Hilfe der DSCFT für die verschiedenen Breiten des Randfelds zu den angegebenen Zeiten erzeugt wurden, sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die dicken gestrichelten Linien mit den grauen Symbolen stammen aus den Rechnungen mit  $\varepsilon = 0.15R_e$ , die dünnen durchgezogenen Linien mit den weißen Symbolen wurden mit  $\varepsilon = 0.1R_e$  erzeugt und die gepunkteten Linien mit den schwarzen Symbolen mit  $\varepsilon = 0.2R_e$ . Für alle drei Breiten des Randfelds betrug die Dicke des Films  $\Delta^0 = 2.83R_e + \varepsilon$ . Die gezeigten Kurven wurden wie zuvor im Bereich  $\varepsilon/2 \leq x \leq \Delta^0 - \varepsilon/2$  aufgetragen und durch die Gesamtdichte  $\Phi_0$  am jeweiligen Ort geteilt. Wie vermutet, stimmen die Profile sehr gut miteinander überein. Die kleinen Unterschiede



in den Profilen zu den Zeiten  $t = 8.0 \times 10^4$  MCS,  $t = 2.5 \times 10^5$  MCS und  $t = 5.0 \times 10^5$  MCS liegen daran, dass die Zeitintervalle für die Integration der Diffusionsgleichung variabel bestimmt werden. Da die aktuelle Konfiguration aber immer nach einer konstanten Anzahl Zeitintervalle abgespeichert wird, ist es möglich, dass man keine zwei Konfigurationen zu exakt der gleichen Zeit vorfindet. Betrachtet man hingegen die Profile zu frühen Zeiten und die Gleichgewichtskonfigurationen, stellt man fest, dass sie ununterscheidbar sind. Somit ist also gezeigt, dass die exakte Wahl der Breite des Randbereichs unerheblich ist und die gewählte Methode zur Auftragung der Profile gerechtfertigt ist.

Abschließend hat der Vergleich zwischen DSCFT mit lokaler Dynamik und der EPD-Methode gezeigt, dass das Einführen eines örtlichen Bezugspunktes einem ermöglicht, den Unterschied zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik im Ortsraum sichtbar zu machen: DSCFT mit lokaler Dynamik hat eine schnelle Anreicherung an den Wänden gezeigt, wobei die zur Wand transportierten Teilchen zuerst nur aus den nächsten Schichten stammen. Die EPD-Methode hat den nichtlokalen Charakter der kollektiven Dynamik verdeutlicht: Die Anreicherung an den Wänden erfolgt wesentlich langsamer, und die Breite der Schicht, in der die Dichte abnimmt, ist deutlich breiter. Der Vergleich mit den Monte Carlo Simulationen hat eine gute qualitative Übereinstimmung mit den EPD-Berechnungen gezeigt. Zu späteren Zeiten stimmen die Formen der Profile sehr gut überein. Die Zeitskalen werden aber nicht korrekt aufeinander abgebildet, da die Dichte in der Mitte des Filmes in den Simulationen länger konstant bleibt als in den EPD-Berechnungen.

## 4.4 Polymerfilme zwischen antisymmetrischen Wänden

Wie in den letzten Abschnitten aufgezeigt, weisen dünne Polymerfilme eine große Vielzahl verschiedener Phänomene, wie Wetting, oberflächengerichtete spinodale Entmischung, oder Ausbildung von Kapillarwellen, auf. Bisherige experimentelle oder theoretische Arbeiten haben sich meist auf die Untersuchung eines dieser Prozesse beschränkt. Obwohl diese einzeln einigermaßen verstanden sind, fehlt bisher ein umfassendes Verständnis, wie generell Phasenübergänge in dünnen Filmen ablaufen, da sich in einem Film gewöhnlich ein äußerst kompliziertes Wechselspiel zwischen diesen Prozessen ausbildet. In diesem Teil der Arbeit soll nun unter anderem ein Verständnis entwickelt werden, wie sich das Zusammenspiel von Wetting, Phasentrennung und Bildung von Kapillarwellen äußern kann.

In einem dünnen Film mit antisymmetrischen Wandwechselwirkungen findet man bei hohen Temperaturen eine homogene Mischung mit schwachen Anreicherungsschichten an den Wänden. Wie in Abbildung 4.7 gezeigt führt die langsame Reduktion der Temperatur zur Ausbildung der Soft-Mode-Phase. Durch weitere Reduktion der Temperatur werden einzelne Kapillarwellenmoden angeregt. Das Anwachsen der Moden führt schließlich zu einer lokalisierten Phase. Um das komplizierte Zusammenspiel obiger Effekte zu beobachten, wird nun die Frage behandelt, was geschieht, wenn man die Temperatur nicht langsam reduziert, sondern den anfänglich homogenen Film auf eine so niedrige Temperatur quencht, dass die Mischung im Gleichgewicht die lokalisierte Phase ausbildet.

### 4.4.1 Experimentelle Beobachtungen

Die experimentelle Untersuchung der ausgebildeten Phasen in einem Polymerfilm wird dadurch erschwert, dass verschiedene Messmethoden nötig sind, um sich ein vollständiges dreidimensionales Bild zu machen. Mit der NRA-Spektroskopie, der Forward-Recoil-Spektrometrie (FRES) oder der Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) können nur Dichteprofile senkrecht zu den Wänden gemessen werden, wobei laterale Dichteunterschiede ausgemittelt werden.

Um die Struktur parallel zu den Wänden aufzunehmen, werden verschiedene Mikroskopiemethoden verwendet. Optisch wird hierzu unter anderem ein Rasternahfeldmikroskop (SNOM) benutzt. Rauigkeiten von Oberflächen können mit Hilfe eines Atomkraftmikroskops (AFM) aufgenommen werden. Um die Beschaffenheit von Grenzflächen zwischen den Polymersorten im inneren des Filmes zu bestimmen, wird selektiv eine Sorte Polymere weggeätzt. Die übrig bleibende Oberfläche kann nun mit dem AFM aufgenommen werden. Die von Magerle [174] vorgestellte Nanotomographie ist eine der wenigen Methoden, die es ermöglicht dreidimensionale Domänenstrukturen mit einer Auflösung von ca. 10 nm aufzunehmen. Hierfür werden sukzessive ultradünne Schichten der Probe abgetragen, bevor die Probenoberfläche mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie (SFM) untersucht wird. Aus den jeweils gewonnenen Bildern kann ein dreidimensionales Bild rekonstruiert werden. Die hohe Auflösung wird dadurch erreicht, dass mit der gewählten Mikroskopiemethode sowohl das Dichtefeld der betrachteten Schicht als auch die Oberflächentopologie aufgenommen wird.

Straub et al. [156] untersuchten, wie die Phasenseparation einer Polymermischung im dünnen Film stattfindet. Sie verwendeten eine kritische Mischung aus deuteriertem Polystyrol (dPS) und teilweise brominiertem Polystyrol (PBr<sub>x</sub>S), die eine kritische Temperatur von  $T_c = 232^\circ\text{C}$  hat und im Gleichgewicht bei Aufbringung auf einen oxidbeschichteten Siliziumwafer Wetting einer der Komponenten aufweist, oder anders ausgedrückt: die Wand bevorzugt eine der Polymersorten. Nachdem die homogene Mischung mittels Spincasting auf den Wafer aufgebracht wurde, wurden die Proben auf  $180^\circ\text{C}$  und  $170^\circ\text{C}$  gequenchet. Durch NRA und FRES nahmen sie die Dichteprofile senkrecht zur Wand zu verschiedenen Zeiten auf. Dabei beobachteten sie eine Anreicherung von dPS an der Oberfläche, wobei anfänglich für oberflächengerichtete spinodale Entmischung typische Oszillationen in den Profilen auftraten. Zu späteren Zeiten zeigten die Profile, dass sich der Film in zwei Schichten parallel zu den Wänden aufspaltet, d.h. eine Soft-Mode-Phase ausgebildet wird. Zu noch späteren Zeiten wird das gemittelte Profil wieder flacher, so dass nur noch eine schwache Anreicherung von dPS an der Oberfläche zu erkennen ist. Mit Hilfe des SNOM untersuchten sie die laterale Phasenstruktur des Filmes. Sie beobachteten eine laterale Aufspaltung, stellten aber fest, dass die laterale Aufspaltung schon eintritt, wenn das Dichteprofil senkrecht zum Film noch eine weitere Ausbildung der zweischichtigen Phase anzeigt. Die gebildeten lateralen Domänen sind etwas größer als die Dicke der Anreicherungsschicht und wachsen weiter an, bis sie die Dicke des Filmes überragen, und schließlich nur noch eine zweidimensionale Phasentrennung parallel zum Film auftritt. Der schematische Ablauf der beobachteten Phasentrennung ist in Abbildung 4.19 abgebildet. Ein solches Verhalten, bei dem sich zuerst eine zweischichtige Phase ausbildet und anschließend laterale Phasentrennung eintritt, ist auch schon theoretisch vorhergesagt worden [55]. Die quantitative Analyse des Phasenüberganges zeigte ein Anwachsen der Größe der Domänen in der Zeit mit  $\sim t^{\frac{1}{3}}$ , wie für spinodale Entmischung, bei der nur

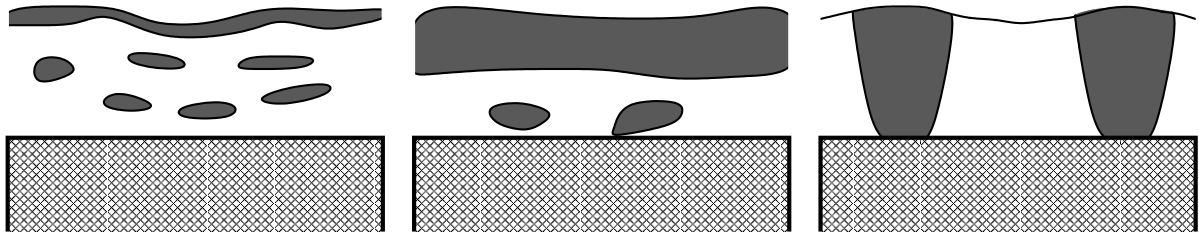


Abbildung 4.19: Schematischer Ablauf der Phasentrennung einer Polymischung in dünner Film Geometrie, wie von Straub et al. [156] beobachtet

Diffusion relevant ist, vorhergesagt wird [175]. Das Wachstum der Domänen parallel zu den Wänden lieferte auch ein  $\sim t^{\frac{1}{3}}$ -Verhalten unabhängig davon, ob zwei- oder dreidimensionale Phasentrennung stattfand. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die Phasentrennung nur durch Diffusion stattfindet und hydrodynamische Effekte keine Rolle spielen. Da SCFT und Monte Carlo Simulationen hydrodynamische Effekte nicht berücksichtigen, könnte dieses Experiment mit den zukünftigen Untersuchungen durchaus vergleichbar sein. Da aber die Polymischung im Experiment nicht von einer zweiten Wand beschränkt wird, sondern in Kontakt mit der Luft ist, können sich Kapillarwellen an der Grenzfläche Polymer/Luft ausbilden, die Einfluss auf das Phasenverhalten nehmen könnten. Auch wenn man von der genauen Form des Wandpotentials absieht, so muss außerdem bedacht werden, dass das Wandpotential bei dieser Versuchsanordnung zwar asymmetrisch aber sicher nicht antisymmetrisch ist.

Hydrodynamische Effekte dürfen meist nicht ausgeschlossen werden und hängen stark vom jeweiligen System ab, wie eine Reihe anderer [66, 176–179] Versuche zu Phasentrennung in dünnen Polymerfilmen zeigt, auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Auch wenn die vielfältigen Versuche zu Phasenseparation in dünnen Filmen nicht quantitativ mit den im Folgenden vorgestellten Ergebnissen vergleichbar sein können, da z.B. die genaue Art der Wandwechselwirkung nicht bekannt ist, oder die Rechnungen zwei glatte Wände berücksichtigen, die die Ausbildung von Kapillarwellen an der Grenzfläche zwischen Film und Luft unterdrücken, oder hydrodynamische Effekte, die in vielen Systemen schon sehr früh eine große Rolle spielen, vernachlässigt werden, so zeigen diese Experimente dennoch, dass der Prozess des Phasenübergangs meist in verschiedenen Stadien eingeteilt werden kann, wobei zwar immer alle Effekte miteinander wechselwirken, aber zu verschiedenen Zeiten unterschiedlich wichtig sind.

#### 4.4.2 Das betrachtete System

Nachdem man sich entschieden hat, ein System mit antisymmetrischen Wänden zu untersuchen, muss nun ein geeigneter Satz Parameter gefunden werden, so dass alle Effekte ausreichend zur Geltung kommen können. Da man durch das vorgegebene Gesamtdichteprofil  $\Phi_0(\mathbf{r})$  senkrecht zu den Wänden sehr viele Basisfunktionen benötigt, steht fest, dass nur zweidimensionale Rechnungen durchgeführt werden können. Da im vorliegenden Fall außerdem weniger der Unterschied

zwischen lokaler und nichtlokaler Dynamik im Vordergrund steht, wird die EPD-Methode wegen der massiven Zeitersparnis der DSCFT-Methode vorgezogen.

Um den Phasenübergang von homogener zu lokalisierter Phase erfolgreich untersuchen zu können, müssen im Wesentlichen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Temperatur bzw. der Flory–Huggins–Parameter  $\chi N$  muss so klein bzw. groß gewählt werden, dass das System im Gleichgewicht eine lokalisierte Phase ausbildet.
- Sollte sich während des Phasenübergangs eine Grenzfläche in der Mitte des Films ausbilden, müssen die Kapillarwellen spontan anwachsen, um ein ‚Einfrieren‘ dieser Phase zu vermeiden.
- Da die Benetzungstemperatur  $T_w$  weit unterhalb der Bulk kritischen Temperatur ist, tritt auf jeden Fall spinodale Entmischung auf. Um spinodale Entmischung ausreichend zu berücksichtigen, muss dennoch darauf geachtet werden, dass der durch die gewählten Basisfunktionen betrachtete Wellenvektorbereich den Bereich der positiven Relaxationsrate genügend abdeckt. Dies ist gleichbedeutend damit, dass man eine ausreichende Ausdehnung des Systems parallel zu den Wänden verwenden muss.

Für die folgende Parametersuche wurde die Dicke des Filmes immer  $\Delta^0 = 0.9R_e$  bzw.  $\Delta = 0.75R_e$  gesetzt (Alle folgenden Rechnungen wurden mit einer Breite des Randfelds von  $\varepsilon = 0.15R_e$  durchgeführt.). Auch die Wandwechselwirkung wurde mit  $\Lambda N := \Lambda_1 N = -\Lambda_2 N = 1.5$  oder  $0.75$  konstant gehalten. Außerdem wird eine kritische Zusammensetzung von  $\bar{\phi}_A = 0.5$  verwendet.

Um zuerst die stabile Gleichgewichtsphase nach dem Quench zu finden, genügt es für einen eindimensionalen Film die freie Energie des Systems  $F$  in Abhängigkeit der mittleren Dichte  $\bar{\phi}_A$  zu betrachten. Dies in Abbildung 4.20 für ein System mit  $\Lambda N = 1.5$  für verschiedene Werte von  $\chi N$  gezeigt. Für kleine Werte von  $\chi N$  findet man, dass die freie Energie parabelförmig ist mit einem Minimum bei  $\bar{\phi}_A = 0.5$ . Da die Krümmung immer positiv ist, befindet man sich im Einphasengebiet. Trotz des Begriffs ‚Einphasengebiet‘ findet man aber durch die Wandwechselwirkung bei genügend großem  $\chi N$  keine völlig homogene Mischung zwischen den Wänden. Vielmehr bildet sich eine Grenzfläche in der Mitte des Filmes aus. Betrachtet man in Abbildung 4.20 den Verlauf der freien Energie für größere  $\chi N$ , fällt auf, dass sich bei  $\chi N = 5.61$  drei Minima ausmachen lassen. Das Minimum bei  $\bar{\phi}_A = 0.5$  entspricht der Phase mit einer Grenzfläche in der Mitte. Die anderen zwei Minima repräsentieren Phasen, deren Grenzfläche zwischen den verschiedenen Polymersorten zu einer der zwei Wände gerückt ist, so dass die mittlere Dichte senkrecht zu den Wänden in dieser Phase gerade gleich dem Wert im Minimum ist.  $\chi N = 5.61$  ist also im betrachteten Film der kritische  $\chi N$ -Wert des Phasenübergangs, bei dem Koexistenz der Soft-Mode-Phase und der lokalisierten Phase vorliegt. Geht man zu noch höheren Werten von  $\chi N$  verschwindet das Minimum bei  $\bar{\phi}_A = 0.5$  vollständig, so dass nur noch zwei Minima übrigbleiben. Das System bildet eine lokalisierte Phase aus. Betrachtet man Temperaturen, die nur wenig unterhalb der kritischen Temperatur liegen, findet man auch in der lokalisierten Phase dünne Anreicherungsschichten der bevorzugten Polymersorte an den Wänden, wie in Abbildung 4.7 links dargestellt. Erst für sehr große  $\chi N$  rücken die Minima der freien Energie zu  $\bar{\phi}_A = 0$

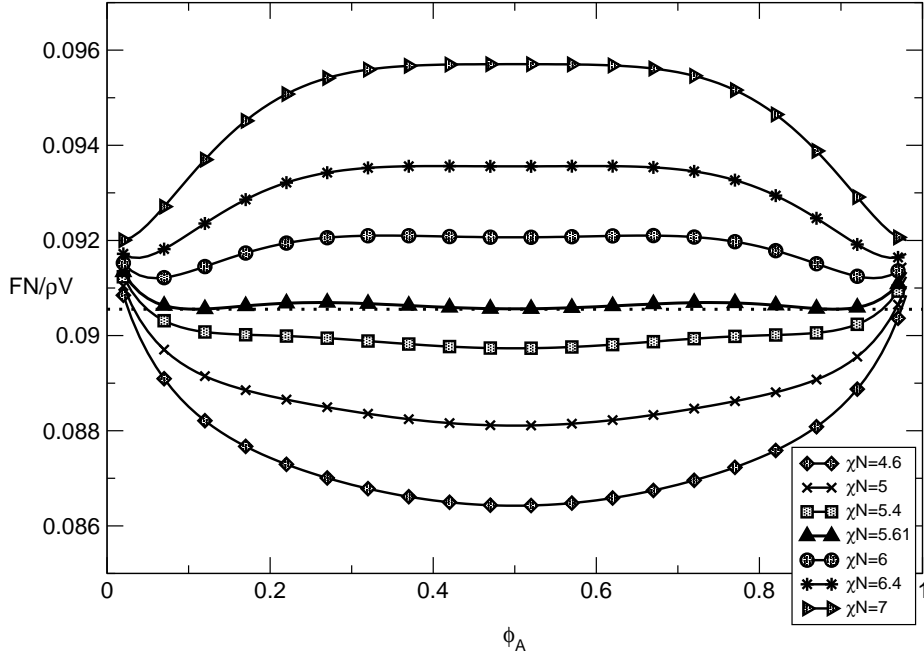


Abbildung 4.20: Freie Energie des Systems als Funktion der mittleren Dichte  $\bar{\phi}_A$  für die verschiedenen angegebenen  $\chi N$ -Werte. Die Dicke des Films beträgt  $\Delta = 0.75R_e$  und die Stärke des Wandfeldes  $\Lambda_1 N = -\Lambda_2 N = 1.5$ . Die Koexistenz liegt bei  $\chi N = 5.61$ .

und  $\bar{\phi}_A = 1$ , so dass die Grenzfläche zwischen A- und B-Polymeren nicht mehr vor der Wand umknickt, sondern ganz bis zur Wand reicht und man einen Kontaktwinkel  $\vartheta_{\text{wall}} > 0$  vorfindet.

Für die vorgenommene Untersuchung ist es wichtig, dass die freie Energie bei  $\bar{\phi}_A = 0.5$  kein lokales Minimum hat. Führt man nämlich SCFT-Berechnungen ohne zufällige Fluktuationen aus, könnte sich zufällig eine metastabile Phase mit einer Grenzfläche in der Mitte des Films ausbilden, von der kein Übergang zum stabilen Gleichgewicht möglich ist. Die Analyse, welche Werte von  $\chi N$  für die Ausbildung des gewünschten Gleichgewichts nach einem Quench bei  $\Lambda N = 1.5$  in Frage kommen, hat ergeben:

$$\chi N \gtrsim 6.9 \quad (4.54)$$

In der folgenden Untersuchung der Phasentrennung im Film werden zwei Systeme betrachtet, die sich nur in der Stärke der Wandwechselwirkung unterscheiden. Ist die Wandwechselwirkung schwächer, ist es für das System energetisch weniger aufwendig, eine lokalisierte Phase auszubilden. Dies bedeutet, dass der Übergang zwischen dem Ein- und dem Zweiphasengebiet schon bei höheren Temperaturen bzw. kleinerem  $\chi N$  stattfindet. Ein System mit der zweiten gewählten Wandwechselwirkungsstärke  $\Lambda N = 0.75$ , die deutlich kleiner ist als die andere, wird im Gleichgewicht auf jeden Fall eine lokalisierte Phase ausbilden, wenn obige Bedingung erfüllt ist.

Bildet sich eine Grenzfläche in der Mitte aus, sollte ein spontanes Anwachsen von Kapillarwellenmoden beobachtbar sein. Nimmt man zur ersten Abschätzung der freien Energie der Grenzfläche den Ausdruck von Gleichung (4.11), muss  $q^2 < \partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}/\sigma$ , siehe Gleichung

chung (4.17), erfüllt sein.  $V(u)$  gibt die Energie an, die benötigt wird, um die Grenzfläche von ihrer Lage in der Mitte in Richtung einer der Wände zu verschieben, ohne die Form des Grenzflächenprofils zu verändern. Solange die Grenzfläche nur wenig verschoben wird, ist diese Verschiebung der Grenzfläche äquivalent zur Veränderung der mittleren Dichte, die natürlich auch die Lage der Grenzfläche verändert. Deshalb darf folgende Gleichung näherungsweise verwendet werden:

$$A \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \approx \frac{1}{\Delta^2} \frac{\partial^2 F(\bar{\phi})}{\partial \bar{\phi}^2} \Big|_{\bar{\phi}_A=0.5} \quad (4.55)$$

$A$  ist die Fläche des Systems parallel zu den Wänden.  $\partial^2 F(\bar{\phi})/\partial \bar{\phi}^2|_{\bar{\phi}=0.5}$  kann durch einen Fit an die Kurven in Abbildung 4.20 für die verschiedenen Werte von  $\chi N$  näherungsweise bestimmt werden. Die Grenzflächenspannung  $\sigma$  lässt sich durch Gleichung (1.75),  $\sigma = \rho R_e / N \left( \sqrt{\chi N / 6} \right)$ , mit den Korrekturen von Semenov [95], siehe Gleichung (3.11), abschätzen. Wählt man  $\chi N = 10$ ,  $\chi N = 15$  oder  $\chi N = 20$ , liefert diese erste Abschätzung für  $\Lambda N = 1.5$ , dass Kapillarwellenmoden mit Wellenvektoren, für die

$$q^2 < 0.320 \frac{1}{R_e^2} \quad , \quad q^2 < 0.194 \frac{1}{R_e^2} \quad \text{bzw.} \quad q^2 < 0.082 \frac{1}{R_e^2} \quad (4.56)$$

gilt, spontan anwachsen. Anders ausgedrückt muss das System mindestens die Länge

$$L_y > 11.11 R_e \quad , \quad L_y > 14.25 R_e \quad \text{bzw.} \quad L_y > 21.96 R_e \quad (4.57)$$

haben, damit mindestens eine Mode spontan anwächst. Der obigen Argumentation folgend wird dasselbe System mit  $\Lambda N = 0.75$  mit diesen Bedingungen an die Länge des Systems eher mehr als eine spontan anwachsende Kapillarwellenmode berücksichtigen.

Diese Werte dürfen nur als erste Abschätzung gewertet werden, da sowohl der Ausdruck für die Energie der Grenzfläche nur als Näherung angesehen werden darf als auch die Grenzflächenspannung sich durch die räumliche Einschränkung des Systems von der im Bulksystem unterscheidet. Auf die letzteren Unterschiede wird in Abschnitt 4.4.3 eingegangen. Deshalb wäre eine weitere Überprüfung, ob die Moden das erwartete Verhalten aufweisen, hilfreich. Man sollte die kleinste Mode künstlich anregen und anschließend beobachten, ob die Energie durch weiteres Anwachsen der Mode reduziert wird. Tatsächlich ist es möglich im Rahmen der SCFT Systeme mit angeregten Kapillarwellen zu erzeugen und zu analysieren: Für die SCFT im Film wurden parallel zu den Wänden Kosinusfunktionen als Basisfunktionen gewählt. Ebenso lässt sich die Lage der Grenzfläche  $u(y)$  (Es sei hier nur ein zweidimensionales System betrachtet.) nach Kosinusfunktionen entwickeln:

$$u(y) = \sum_{i_y=1} u_{i_y} \sqrt{2} \cos \left( \frac{2\pi i_y y}{L_y} \right) \quad (4.58)$$

Wie schon in Gleichung (4.55) verwendet, lässt sich die Lage der Grenzfläche, wenn sie nicht stark von der Gleichgewichtslage abweicht, durch die in  $x$ -Richtung gemittelte Dichte ausdrücken, sofern die Dichte an den Wänden  $\phi_s^L = 1$  und  $\phi_s^R = 0$  oder umgekehrt beträgt:

$$\bar{\phi}_{\perp,A}(y) - \bar{\phi} = \frac{1}{\Delta} \int_0^{\Delta^0} dx \phi_A(x, y) - \bar{\phi} \stackrel{!}{=} \frac{1}{\Delta} u(y) = \frac{1}{\Delta} \sum_{i_y=1} u_{i_y} \sqrt{2} \cos \left( \frac{2\pi i_y y}{L_y} \right) \quad (4.59)$$

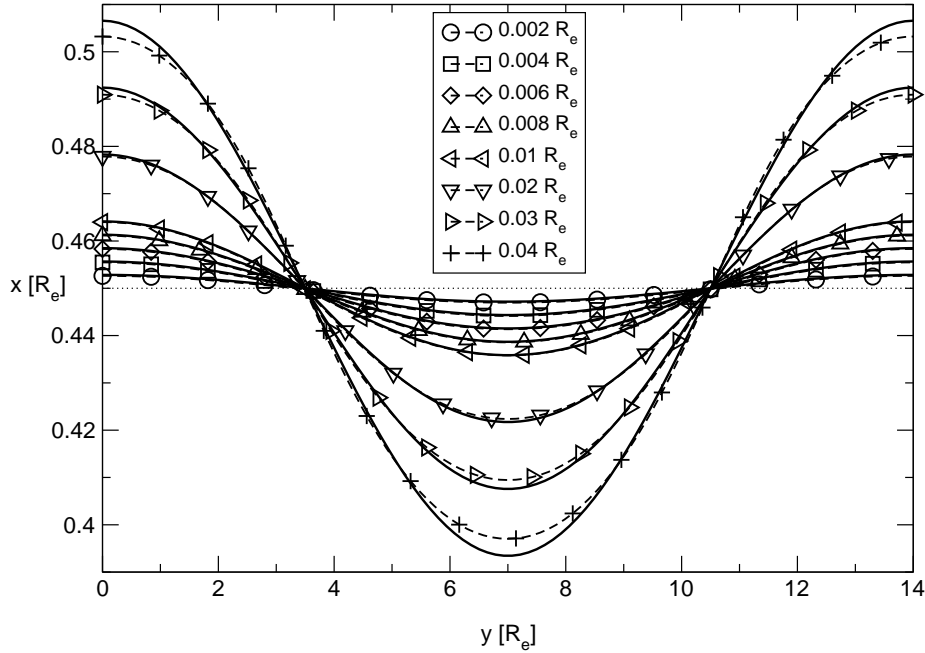


Abbildung 4.21: Die gestrichelten Kurven geben die Lage der Grenzfläche an, wie man sie aus den SCFT-Berechnungen, bei denen man eine Kosinusform mit den angegebenen Amplituden  $u_1$  für die Grenzfläche vorgibt, erhält. Die durchgezogenen Linien geben die entsprechenden erwarteten Lagen der Grenzfläche an.

Gibt man nun ein bestimmtes Grenzflächenprofil mittels den Moden  $u_{i_y}$  vor, muss also das Gleichungssystem

$$u_{i_y}/\Delta = \sum_{i_x=1} \phi_{A,(i_x,i_y)} I_{i_x,0} \quad (4.60)$$

erfüllt sein. Hierbei ist  $\mathbf{I}$  die in Gleichung (4.34) gegebene Einsfunktion. Um eine Konfiguration mit dem vorgegebenen Grenzflächenverlauf zu erzeugen, müssen nun bei der SCFT für das Gleichgewicht im selbstkonsistent zu lösenden Gleichungssystem (4.24)–(4.27) einige geeignete Gleichungen gegen diese ersetzt werden. Man versucht also nach wie vor die Energie des Systems zu minimieren aber mit der Nebenbedingung, dass die Grenzfläche einen kosinusförmigen Verlauf hat. Zur Demonstration, dass man mit dieser Methode wirklich die gewünschten Lagen der Grenzfläche erzeugen kann, ist in Abbildung 4.21 der Verlauf der Grenzfläche, wie er sich bei den SCFT-Rechnungen ergibt, und die vorgegebenen Lagen für die angegebenen Werte von  $u_1$  eingezeichnet. Man identifiziert die Lage der Grenzfläche mit der Position, an der die Dichte der A-Polymere gleich der der B-Polymere ist, d.h. bei  $\phi_A(x,y) = \phi_B(x,y) = 0.5$ . Es wurde  $\chi N = 15$  und  $\Lambda N = 1.5$  gesetzt; die Länge des Films beträgt  $L_y = 14R_e$ . Die aufgezeigten Lagen der Grenzfläche berücksichtigen nur eine angeregte Kapillarwelle, so dass für die gezeigten Kurven  $u(y) = u_1 \sqrt{2} \cos(2\pi y/L_y)$  gelten muss. Die dicken durchgezogenen Linien wurden gemäß dieser Gleichung eingezeichnet, die dünnen gestrichelten Linien mit Symbolen ergeben sich aus oben erklärter Berechnung, wobei 22 Basisfunktionen in  $x$ -Richtung und zwei in  $y$ -Richtung

verwendet wurden. Bis zu einer Abweichung der Grenzfläche von ca.  $u_1 = 0.03R_e$  findet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen vorgegebener und berechneter Grenzflächenlage. Bei größeren Werten von  $u_1$  stellt sich keine reine Kosinusform der Grenzfläche ein, vielmehr wird das Profil abgerundet, da diese Konfiguration für das System energetisch vorteilhafter ist. Dabei wird immer noch die vorgegebene Bedingung erfüllt, aber zur Minimierung der Energie werden zusätzliche Kapillarwellenmoden angeregt.

Um nun zu untersuchen, ob die Kapillarwellenmode spontan weiter anwachsen würde, wird in Abbildung 4.22 die freie Energie  $F$  des Systems in Abhängigkeit der Abweichung  $u_1$  für die drei zuvor betrachteten Werte von  $\chi N$  bei verschiedenen Längen  $L_y$  des Systems aufgetragen. Es wurde  $\Lambda N = 1.5$  gesetzt. Die kleinen Bilder sind Ausschnittsvergrößerungen. Damit ein spontanes Anwachsen der Kapillarwellenmode eintritt, muss die Krümmung der Kurven negativ sein. Bei allen drei gewählten  $\chi N$ -Werten stellt man fest, dass die Krümmung bei kleinen Systemlängen im Bereich um  $u_1 = 0$  positiv wird. Falls das System also eine Grenzfläche in der Mitte des Films ausbildet, wird die kleinste Kapillarwellenmode –und somit auch alle übrigen Moden– nicht spontan anwachsen. Nur durch zufällige Fluktuationen kann es dem System gelingen aus dem metastabilen Gleichgewicht in das stabile Gleichgewicht zu gelangen. Aus Abbildung 4.22 folgt, dass die Kombinationen  $\chi N = 10$  und  $L_y \gtrsim 10R_e$  bzw.  $\chi N = 15$  und  $L_y \gtrsim 14R_e$  zu spontanem Anwachsen der ersten Kapillarwellenmode führen. Für Ablenkungen  $|u_1| < 0.1R_e$  findet man bei  $\chi N = 20$  für  $L_y \gtrsim 25R_e$  eine negative Krümmung. Für größere Ablenkungen steigt die freie Energie aber wieder an. Grund hierfür ist, dass die Dichteprofile, die sich aus oben beschriebener SCFT ergeben, bei so großen Abweichungen  $u_1$  stark von den tatsächlichen Profilen, die das System einnimmt, abweichen: Zum einen ist die Anzahl Basisfunktionen parallel zum Film nicht ausreichend, um höhere Kapillarwellenmoden zu berücksichtigen; zum anderen muss die Frage gestellt werden, ob die Beschreibung des Systems mittels Kapillarwellen bei so großen Abweichungen überhaupt noch gültig ist. Der Vergleich der nun neu bestimmten möglichen Systemlängen mit den zuerst abgeschätzten Werten, siehe (4.57), zeigt jedoch eine relativ gute Übereinstimmung.

Bei allen Kurven mit negativen Krümmungen fällt auf, dass sich die freie Energie durch Erhöhung von  $u_1$  nur sehr langsam ändert, was zur Folge hat, dass zwar ein Anwachsen der kleinsten Kapillarwellenmode stattfinden, dieser Prozess aber sehr langsam sein wird. Erst wenn die Abweichung sehr groß wird und die Wechselwirkung mit der Wand deutlich zunimmt, findet man einen sehr schnellen Abfall der freien Energie. Dies bedeutet, dass die vollständige Bildung der Grenzflächen senkrecht zu den Wänden am Ende sehr schnell ablaufen sollte, wenn ein Teil der Grenzfläche in unmittelbarer Nähe einer Wand anzutreffen ist.

Die in Frage kommenden  $\chi N$ -Werte liegen alle weit überhalb dem Bulk kritischen Wert, so dass spinodale Entmischung in der Polymermischung auftreten wird. Wie in den Kapiteln zu spinodaler Entmischung im Bulk gesehen, gibt es einen Wellenvektorbereich, in dem die Relaxationsraten der Dichtemoden positiv sind, was wiederum zu Entmischung führt. Verwendet man die in Gleichung (4.29) vorgegebenen Basisfunktionen, wird der Wellenvektorbereich, den man bei einer SCFT-Berechnung berücksichtigt, durch die Ausmaße des Systems und die Anzahl Basisfunktionen bestimmt. Um spinodale Entmischung ausreichend zu berücksichtigen, muss darauf geachtet werden, dass dieser Wellenvektorbereich genug des Wellenvektorbereichs abdeckt, in dem sich spinodale Entmischung abspielt. In Abbildung 4.23 sind für die angegebenen Werte



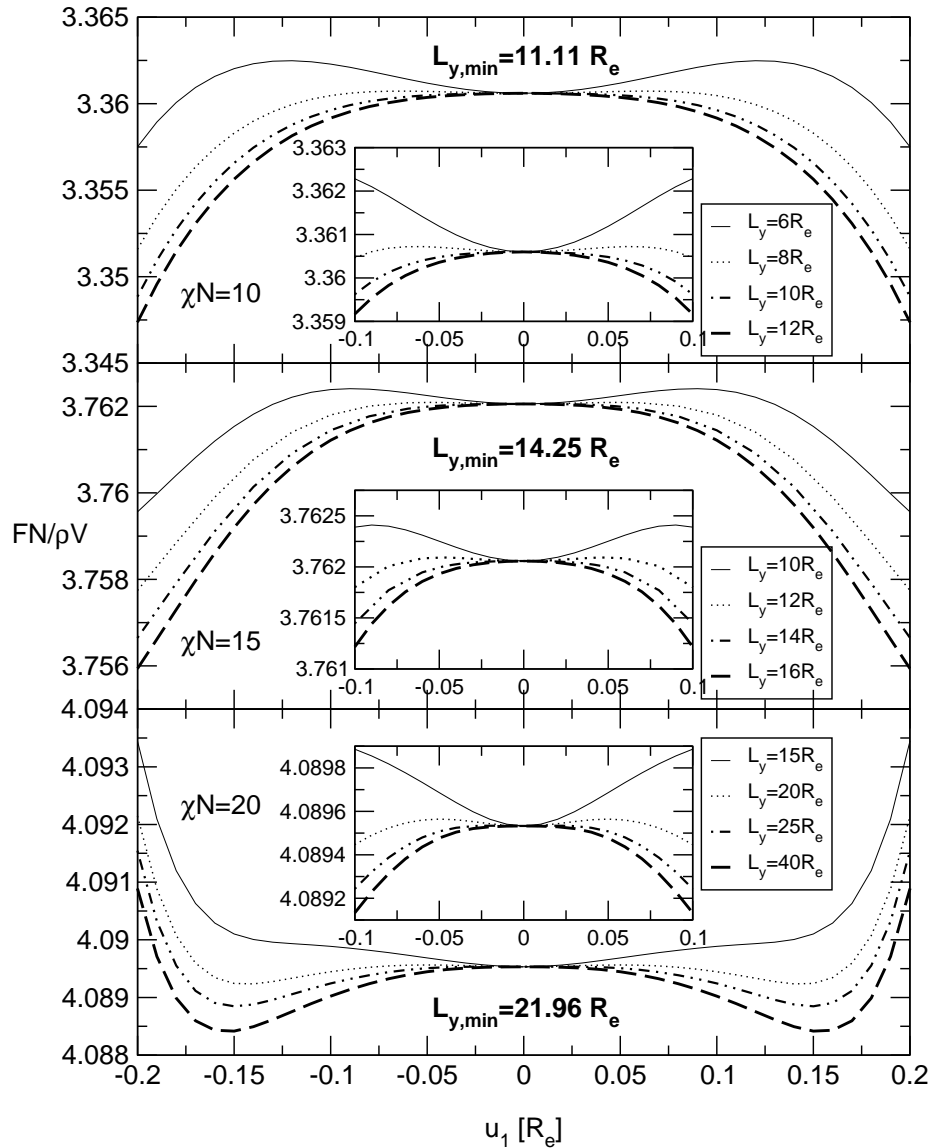


Abbildung 4.22: Freie Energie des Systems in Abhängigkeit der Amplitude  $u_1$  der vorgegebenen kosinusförmigen Grenzflächenposition für die Flory-Huggins-Parameter  $\chi N = 10, 15$  und  $20$  bei  $\Delta N = 1.5$ . Es werden jeweils verschiedene Systemlängen  $L_y$  berücksichtigt. Die kleinen Schaubilder sind Ausschnittsvergrößerungen des Bereichs um  $u_1 = 0$ . Die mit  $L_{y,min}$  angegebenen Werte sind die unteren Abschätzungen für  $L_y$  von Gleichung 4.57.

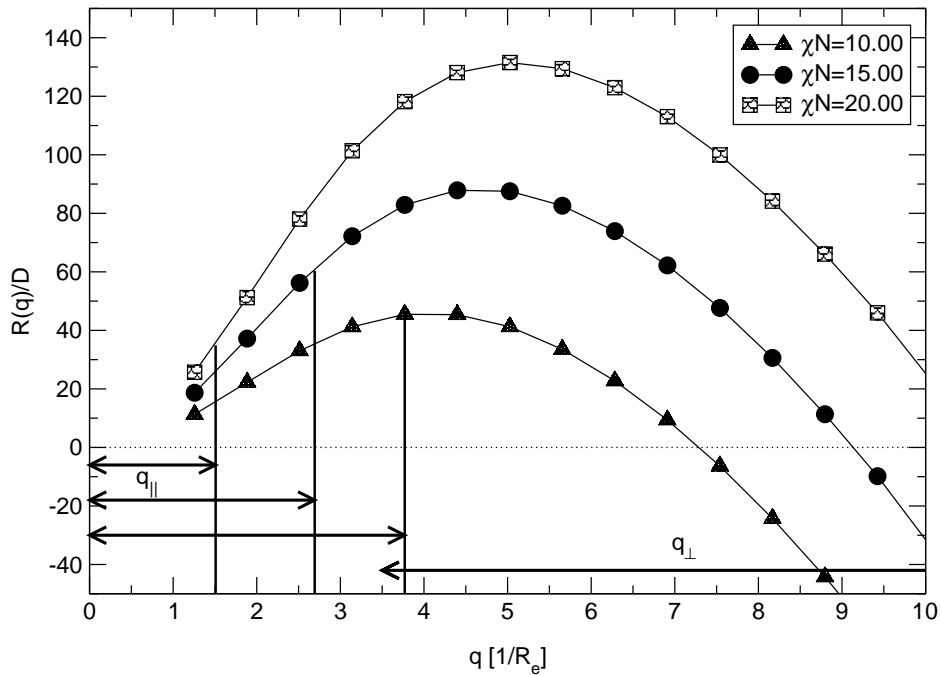


Abbildung 4.23: Relaxationsrate der spinodalen Entmischung für Bulksysteme mit verschiedenen angegebenen  $\chi N$ -Werten als Funktion von  $q$ .  $q_{\perp}$  signalisiert den Wellenvektorbereich der durch die Moden senkrecht zum Film abgedeckt wird,  $q_{\parallel}$  den Bereich der Moden parallel zu den Wänden.

von  $\chi N$  und  $\bar{\phi}_A = 0.5$  die Relaxationsraten der spinodalen Entmischung im Bulk in Abhängigkeit des Wellenvektors aufgetragen. Die Kurven wurden mittels der EPD-Methode für ein eindimensionales System mit 20 Basisfunktionen gewonnen. Betrachtet man zuerst die Wellenvektoren  $q_{\perp}$  senkrecht zu den Wänden, wird bei 22 Basisfunktionen und einer Filmdicke  $\Delta^0 = 0.9R_e$  der Bereich  $3.49/R_e \leq q_{\perp} \leq 76.79/R_e$  betrachtet, wie in Abbildung 4.23 eingezeichnet. Man erkennt, dass bei allen drei  $\chi N$ -Werten ein großer Teil des Bereiches mit positiver Relaxationsrate abgedeckt wird, so dass spinodale Entmischung senkrecht zum Film deutlich werden kann, wenn sie bei der Phasentrennung wichtig werden sollte. In lateraler Richtung wird die obere Grenze des berücksichtigten Bereiches durch die Anzahl Funktionen und die Länge des Systems bestimmt. Analog zur Untersuchung im Bulk werden sieben Basisfunktionen gewählt<sup>2</sup>. Da aus der kleinstmöglichen Systemlänge  $L_y$  der größte Wellenvektor  $q_{\parallel}$  folgt, ergeben sich mit den zuvor bestimmten minimalen Systemlängen für die verschiedenen  $\chi N$ -Werte folgende Wellenvektorbereiche: für  $\chi N = 10$ :  $q_{\parallel} \leq 12\pi/10R_e = 3.70/R_e$ ; für  $\chi N = 15$ :  $q_{\parallel} \leq 12\pi/14R_e = 2.69/R_e$ ; für  $\chi N = 20$ :  $q_{\parallel} \leq 12\pi/25R_e = 1.51/R_e$ . Diese sind auch in Abbildung 4.23 eingezeichnet. Wählt man nicht mehr Basisfunktionen, stellt man fest, dass man mit  $\chi N = 20$  einen deutlich zu klei-

<sup>2</sup>Da die zur Diskussion stehenden  $\chi N$ -Werte größer sind als die im Bulk betrachteten und die Dichteprofile an der Grenzfläche somit steiler sind, sollten mehr Funktionen verwendet werden. Wegen des damit verbundenen erhöhten Zeitaufwandes wurden dennoch nur sieben gewählt.

Parameter	SCFT	MC
Kettenlänge	$N = 32$	
Längenskala	Segmentlänge $b = 3.05$	
	$\Delta = 0.75R_e; L_y = 14R_e; (L_z = 4R_e)$	$\Delta = 13; L_y = 238; L_z = 68$
Zeitskala	$\tau = R_e^2/D = 7.75 \times 10^5$ MCS	
	$D = 4.37 \times 10^{-7} R_e^2/\text{MCS}$	$1.26 \times 10^{-4}/\text{MCS}$
Temperaturskala	$\chi N = 0.8 \rightarrow 15$	$\varepsilon = 0.0057 \rightarrow 0.11$
Wandwechselw.	$\Lambda_1 N = -\Lambda_2 N = 1.5, 0.75$	$\varepsilon_w = 0.10, 0.05$
Teilchenzahl	$\bar{\phi}_A = \bar{\phi}_B = 0.5$	6576 A-, 6576 B-Mon.

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der verwendeten Parameter zur Untersuchung der Phasenseparation in ein Polymermischung, die von antisymmetrischen Wänden eingeschränkt wird.

nen Bereich der positiven Relaxationsrate abdeckt. Für  $\chi N = 10$  ist der abgedeckte Bereich am größten –Es wird fast der gesamte Bereich bis zum Wellenvektor mit maximaler Relaxationsrate behandelt–, absolut gesehen ist aber von den drei gewählten Flory–Huggins–Parametern  $\chi N = 15$  am vorteilhaftesten, da die Relaxationsrate in betrachteten Bereich am größten ist, auch wenn der Wellenvektorbereich schmaler ist als bei  $\chi N = 10$ .

Nachdem bestimmt wurde, welche Parameter verwendet werden können, um die gewünschten Effekte ausreichend zu berücksichtigen, wurde folgender Satz Parameter für die SCFT–Berechnungen gewählt:  $\chi N = 15$ ;  $\Delta^0 = 0.9R_e$  bzw.  $\Delta = 0.75$ ,  $L_y = 14R_e$ ;  $D = 4.37 \times 10^{-7} R_e^2/\text{MCS}$ ;  $\Lambda N = 1.5$  und  $0.75$ ;  $\bar{\phi}_A = \bar{\phi}_B = 0.5$ . Vor einem Quench wird angenommen, dass das System homogen ist und sich zwischen zwei neutralen Wänden befindet. Deshalb gilt vor dem Quench  $\chi N = 0.8$  und  $\Lambda N = 0$ . Die verwendeten Parameter mit den entsprechenden Werten für die Monte Carlo Simulationen werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Es sei noch angemerkt, dass die SCFT–Berechnungen nur für zweidimensionale Systeme durchgeführt wurden, die Monte Carlo Simulationen hingegen in dreidimensionalen Systemen, wobei die dritte Länge  $L_z = 4R_e$  gesetzt wurde.

#### 4.4.3 Berechnung der Grenzflächenspannung in einem dünnen Film mittels SCFT

Bevor man sich mit dem Verlauf des Phasenüberganges beschäftigt, sei an dieser Stelle auf die möglichen Unterschiede der Grenzflächenspannung im Bulk und in einem dünnen Film eingegangen. Im letzten Abschnitt ist eine Methode vorgestellt worden, mit der man einen kosinusförmigen Verlauf der Grenzfläche, die sich in einem System in der Soft–Mode–Phase ausgebildet hat, erzeugen kann. Diese Möglichkeit, Systeme mit gezielt angeregten Kapillarwellen zu

erzeugen, legt es nahe, Grenzflächenspannungen in einem dünnen Film zu untersuchen.

Erinnert man sich nämlich an Ausdruck (4.11) für die freie Energie einer Grenzfläche zwischen A- und B-Polymeren parallel zu den Wänden:

$$\Delta F = A \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} u_{-\mathbf{q}} \frac{1}{2} \left\{ \sigma \mathbf{q}^2 + \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \right\}, \quad (4.61)$$

so enthält dieser die Grenzflächenspannung  $\sigma$ , die die Energiekosten bei Bildung einer Grenzfläche zwischen den unterschiedlichen Polymersorten ausdrückt. Wie man diese mittels SCFT in einem Bulksystem bestimmt, bei dem die Dichte weit weg von der Grenzfläche ihren Koexistenzwert einnehmen kann, ist in Abschnitt 3.2 ausführlich erörtert worden. Untersucht man die Grenzflächenspannung in einem dünnen Film, so wird sich diese durch die räumliche Einschränkung und die Wechselwirkung mit der Wand gegenüber dem Bulk verändern. Wie sich  $\sigma$  als Funktion der Filmdicke für verschiedene Werte von  $\chi N$  und  $\Delta N$  verhält, ist Inhalt dieses Abschnitts.

Gibt man nur eine angeregte Kapillarwellenmode vor, so dass für die Lage der Grenzfläche  $u(y) = \sqrt{2} u_1 \cos\left(\frac{2\pi y}{L_y}\right)$  gilt, lautet die zweite Ableitung der freien Energie nach der Abweichung  $u_1$ :

$$\frac{\partial^2 \Delta F(u_1)}{\partial u_1^2} = A \left\{ \sigma \mathbf{q}^2 + \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \right\} \quad (4.62)$$

Trägt man die aus den SCFT-Berechnungen bestimmte freie Energie des Systems in Abhängigkeit von  $u_1^2$  auf, wie exemplarisch für  $\chi N = 3.4$  oder 9.0 und einige Werte von  $L_y$  und  $\Delta$  in Abbildung 4.24 gezeigt, findet man für kleine  $u_1^2$  erwartungsgemäß Geraden. (Die Geraden in Abbildung 4.24 wurden entlang der Ordinate so verschoben, dass die Linearität möglichst deutlich wird.) Die Berechnungen wurden jeweils mit  $40 \times 2$  Basisfunktionen durchgeführt. Aus den Steigungen lässt sich die Krümmung  $\partial^2 \Delta F(u_1) / \partial u_1^2$  als Funktion der Systemgröße ablesen. In Gleichung (4.62) wird der Wellenvektor  $q$  durch die Länge  $L_y$  des Systems bestimmt. Dies

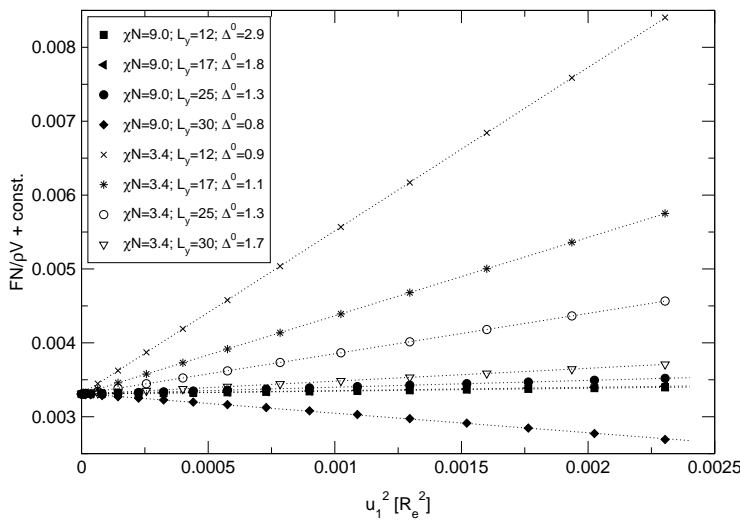


Abbildung 4.24: Auftragung der freien Energie über der Grenzflächenablenkung  $u_1$ : Die Punkte wurden entlang der Ordinate so verschoben, dass die Linearität möglichst deutlich wird. Die gepunkteten Geraden sind Fits an die Punkte. Angegebene Längen verstehen sich in Einheiten von  $R_e$ .

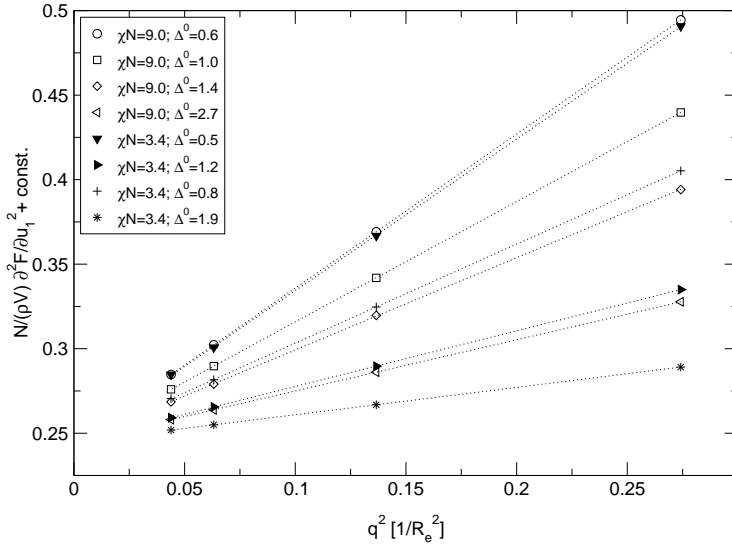


Abbildung 4.25: Krümmung der freien Energie über dem Quadrat des Wellenvektors: Aus der Steigung der gefitteten Geraden – gepunktete Linien – folgt die Grenzflächenspannung. Die Punkte wurden wieder so entlang der Ordinate verschoben, dass die Linearität hervorgehoben wird.

bedeutet, dass die Auftragung der bestimmten Krümmungen  $\partial^2 \Delta F(u_1)/\partial u_1^2$  als Funktion von  $q^2 = 4\pi^2/L_y^2$  bei konstanter Filmdicke wieder zu Geraden führen sollte. Wie in Abbildung 4.25 gezeigt (Um die Linearität zu verdeutlichen, wurden die Punkte wieder möglichst geeignet entlang der Ordinate verschoben.), wird diese Erwartung sehr gut bestätigt. Die Steigung dieser Geraden entspricht gerade der gesuchten Grenzflächenspannung  $\sigma$ ; aus dem Ordinatenabschnitt lässt sich die Krümmung  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}$  der Energie  $V(u)$  ablesen, die die Energieänderung bei Verschieben der Grenzfläche ohne Veränderung ihrer Form ausdrückt.

Erinnert man sich an die im letzten Abschnitt durchgeführte Abschätzung des Wellenvektors der Kapillarwellenmode, unterhalb dessen spontanes Anwachsen der Moden auftritt, so wurde zur Bestimmung von  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}$  die Näherung

$$A \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \Big|_{u=0}^{\text{Näh.}} \approx \frac{1}{\Delta^2} \frac{\partial^2 F(\bar{\phi})}{\partial \bar{\phi}^2} \Big|_{\bar{\phi}_A=0.5} \quad (4.63)$$

verwendet (Die durch diese Näherung bestimmte Krümmung sei im Folgenden mit ‚Näh.‘ gekennzeichnet.). Alternativ zur eben erklärten Methode zur Bestimmung der Grenzflächenspannung  $\sigma$ , könnte man auch zuerst  $\partial^2 F/\partial \bar{\phi}^2|_{\bar{\phi}_A=0.5}$  bestimmen und die mit dieser Näherung bestimmte Krümmung von  $V(u)$  in Gleichung (4.62) einsetzen und  $\sigma$  berechnen. Oder aber das aus dem Ordinatenabschnitt bestimmte  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}^{\text{fit}}$  könnte mit dieser Krümmung verglichen werden. (Die mit dieser Methode abgeleitete Krümmung sei im Folgenden mit ‚fit‘ ausgezeichnet.)

In den kleinen Schaubildern von Abbildung 4.26 ist die mit beiden Methoden bestimmte Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der effektiven Filmdicke  $\Delta$  für a)  $\chi N = 3.4$  und  $\Lambda N = 3.3$  und b)  $\chi N = 9$  und  $\Lambda N = 2.0$  aufgetragen. Die dickere mit ‚fit‘ gekennzeichnete Kurve wurde aus der Auftragung von  $\partial \Delta F^2/\partial u_1^2$  über  $q^2$  bestimmt. Die anderen Kurven wurden unter Verwendung obiger Näherung (4.63) für die verschiedenen langen Filme gewonnen. Die gestrichpunktete waagrechte Linie gibt die Grenzflächenspannung des entsprechenden Bulksystems an, wie sie sich

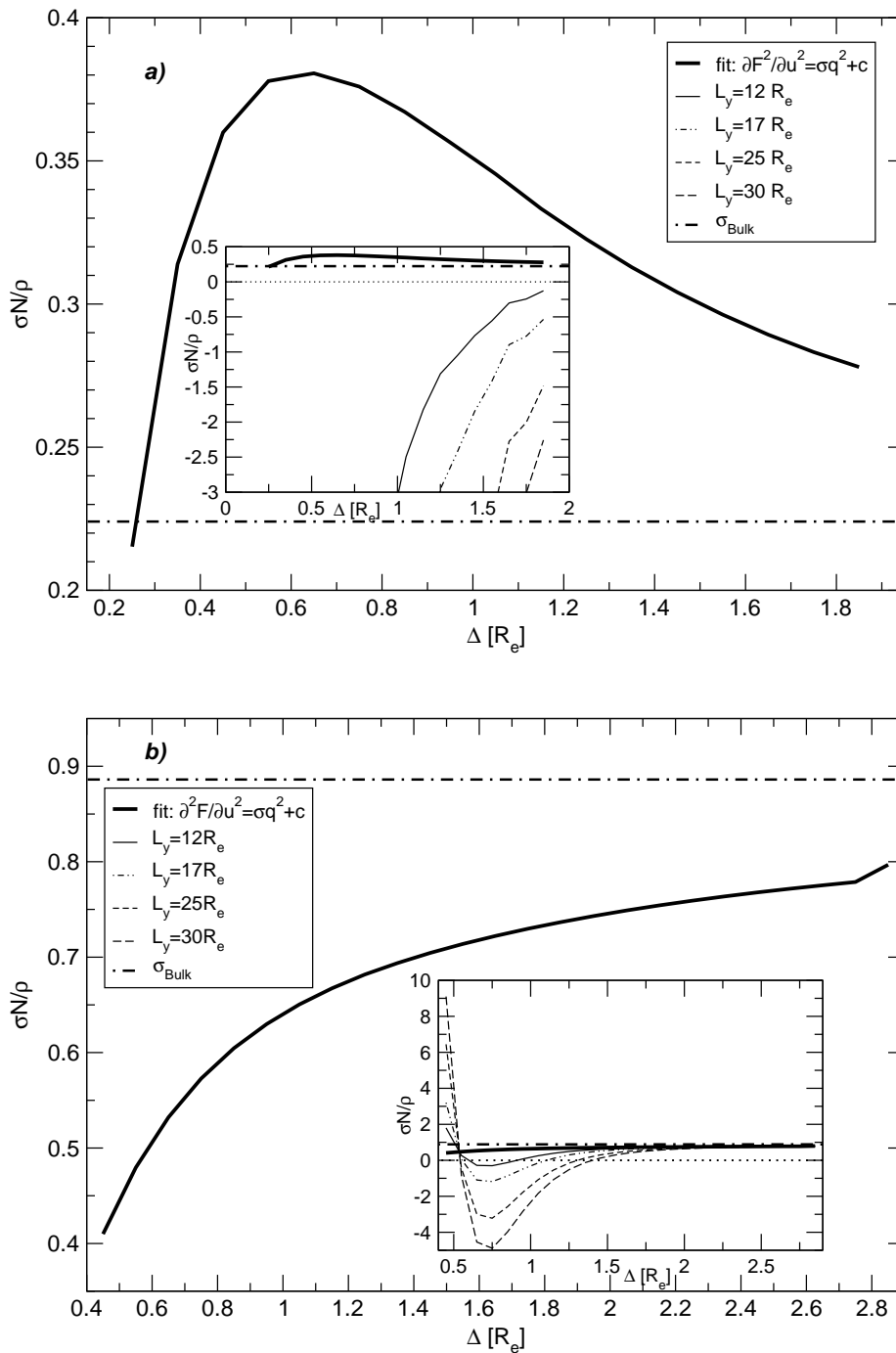


Abbildung 4.26: Grenzflächenspannung in einem dünnen Polymerfilm für a)  $\chi N = 3.4, \Lambda N = 3.3$  und b)  $\chi N = 9.0, \Lambda N = 2.0$ , wie sie sich mit Hilfe der SCFT ergibt. Die dicke Linie folgt aus dem Fit  $\partial^2 \Delta F / \partial u_1^2 = \sigma q^2 + c$ ; die anderen dünnen mit Hilfe von Näherung (4.63). Letztere liefern unphysikalische Ergebnisse.

aus eindimensionalen SCFT-Berechnungen ergibt. Die Betrachtung der mit Hilfe der genäherten Krümmung  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}^{\text{Näh.}}$  bestimmten Grenzflächenspannung liefert für beide  $\chi N$ -Werte Ergebnisse, die bei kleinen Filmdicken physikalisch nicht begründbar sind: Zum einen erhält man für die verschiedenen langen Filme deutlich unterschiedliche Spannungen, wobei  $\sigma$  nur eine Funktion der Filmdicke sein sollte. Aber besonders auffallend ist, dass  $\sigma$  negative Werte annimmt, was gleichbedeutend ist mit einem Energiegewinn für das System, wenn eine Grenzfläche ausgebildet wird.

Überlegt man sich, welche Fehler bei dieser Art der Bestimmung von  $\sigma$  gemacht werden können, muss man zu dem Schluss kommen, dass die Näherung von Gleichung (4.63) nicht ausreichend erfüllt ist. Dies wird für  $\chi N = 3.4$  in Abbildung 4.27a), für  $\chi N = 9$  in Abbildung 4.27b) verdeutlicht: Die gestrichelten Linien beschreiben  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}^{\text{Näh.}}$ , die durchgezogene Linie  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}^{\text{fit}}$ . In beiden Abbildungen überschätzt Näherung (4.63) die anderen Kurven, wobei dies für kleinere Filmdicken umso deutlicher wird. Bei  $\chi N = 3.4$  zeigt  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}^{\text{fit}}$  sogar ein Abknicken für sehr kleine  $\Delta$ , was die mit der anderen Methode gewonnene Krümmung gar nicht aufweist. Bei größeren Filmdicken wird die Übereinstimmung der Kurven erwartungsgemäß besser.

Warum  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}^{\text{Näh.}}$  den tatsächlichen Wert für kleine Filmdicken überschätzen muss, kann mit Hilfe von Abbildung 4.28 plausibel erklärt werden. Geht man, wie in Abbildung 4.28a), von einem rechteckigen Grenzflächenprofil aus, erkennt man, dass die Umrechnung von  $\partial^2 F/\partial \phi^2$  zu  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}$  gemäß Gleichung (4.63) exakt ist, da man bei Veränderung der Dichte um  $\delta\phi_A$  die Grenzfläche genau um  $\delta u/\Delta$  verschiebt. Betrachtet man aber den Fall, wie in Abbildung 4.28b) dargestellt, dass man einen kontinuierlichen Verlauf des Profils hat, kann die Flanke des Profils bei Verschiebung um  $\delta u$  abgeschnitten werden, was zur Folge hat, dass  $\delta\phi_A < (\delta u/\Delta)$  gilt. Dies bedeutet wiederum, dass  $\partial^2 V(u)/\partial u^2|_{u=0}^{\text{Näh.}}$  den tatsächlichen Wert überschätzen muss, wie in Abbildungen 4.27a) und b) auch beobachtet. In diesen Abbildungen zeigt sich, dass die Krümmung für  $\chi N = 9$  weniger stark überschätzt wird als für  $\chi N = 3.4$ . Gemäß dieser Erklärung ist das auch zu erwarten, da das Dichteprofil für  $\chi N = 3.4$  wesentlich flacher ist.

Wendet man sich wieder den Grenzflächenspannungen von Abbildungen 4.26a) und b) zu und betrachtet die mit Hilfe des Fits  $\partial^2 \Delta F/\partial u_1^2 \sim \sigma q^2$  bestimmten Grenzflächenspannungen, die in den großen Schaubildern gezeigt sind, erkennt man für große Filmdicken eine gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Bulkwerten. Zu kleineren Filmdicken hin wird die Spannung für  $\chi N = 3.4$  erst deutlich erhöht. Dieser Anstieg wurde in Monte Carlo Simulationen [39] mit einem vergleichbaren Satz Parametern auch gefunden. Bei sehr kleinen Filmdicken nimmt sie wieder ab. Für  $\chi N = 9$  hingegen nimmt die Spannung kontinuierlich ab. Wie dieses unterschiedliche Verhalten zustande kommt, wird durch die Analyse der Dichteprofile senkrecht zu den Wänden klar.

Abbildung 4.29a) bzw. b) zeigt für  $\chi N = 3.4$  und  $\Lambda N = 3.3$  bzw.  $\chi N = 9$  und  $\Lambda N = 2.0$  die Profile für unterschiedliche Filmdicken und  $\bar{\phi}_A = 0.5$ . Die Profile wurden zur Veranschaulichung jeweils so verschoben, dass sich die Grenzfläche bei  $x = 0$  befindet. Für  $\chi N = 3.4$  zeigt sich, dass die Profile bei kleineren Filmdicken dazu gezwungen werden, steiler zu werden, wobei die Dichte an den Wänden nahezu den gleichen Wert annimmt, wie bei einem dicken Film. Dieses deutliche

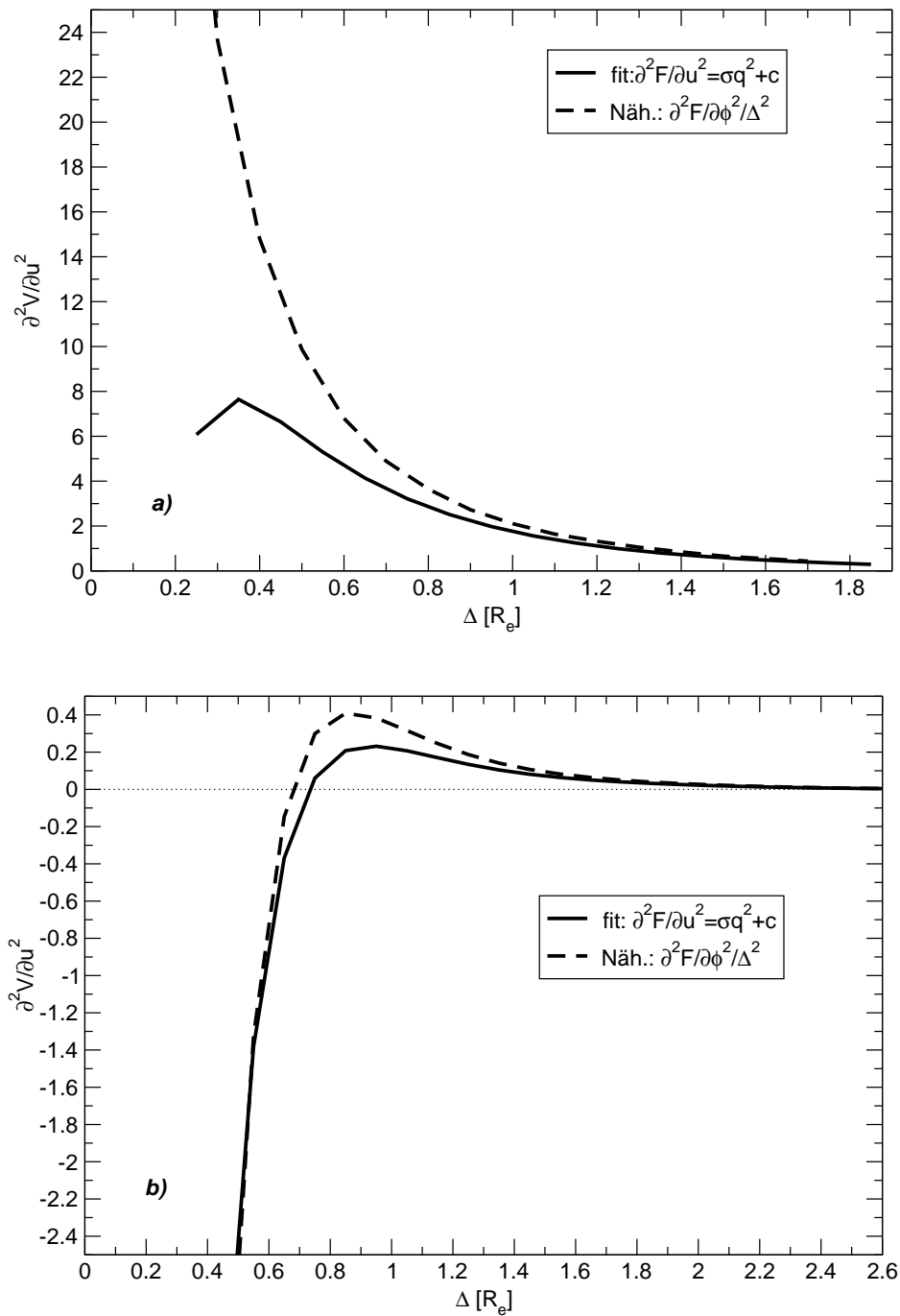


Abbildung 4.27: Zweite Ableitung der freien Energie des Systems nach der Verschiebung der Grenzfläche für a)  $\chi N = 3.4, \Lambda N = 3.3$  und b)  $\chi N = 9.0, \Lambda N = 2.0$ . Die dicke Linie folgt aus dem Fit  $\partial^2 \Delta F / \partial u_1^2 = \sigma q^2 + c$ ; die andere aus eindimensionalen SCFT-Berechnungen, bei denen die Zusammensetzung jeweils verändert wurde, und Näherung (4.63) benutzt wurde. Letztere überschätzt die Krümmung.



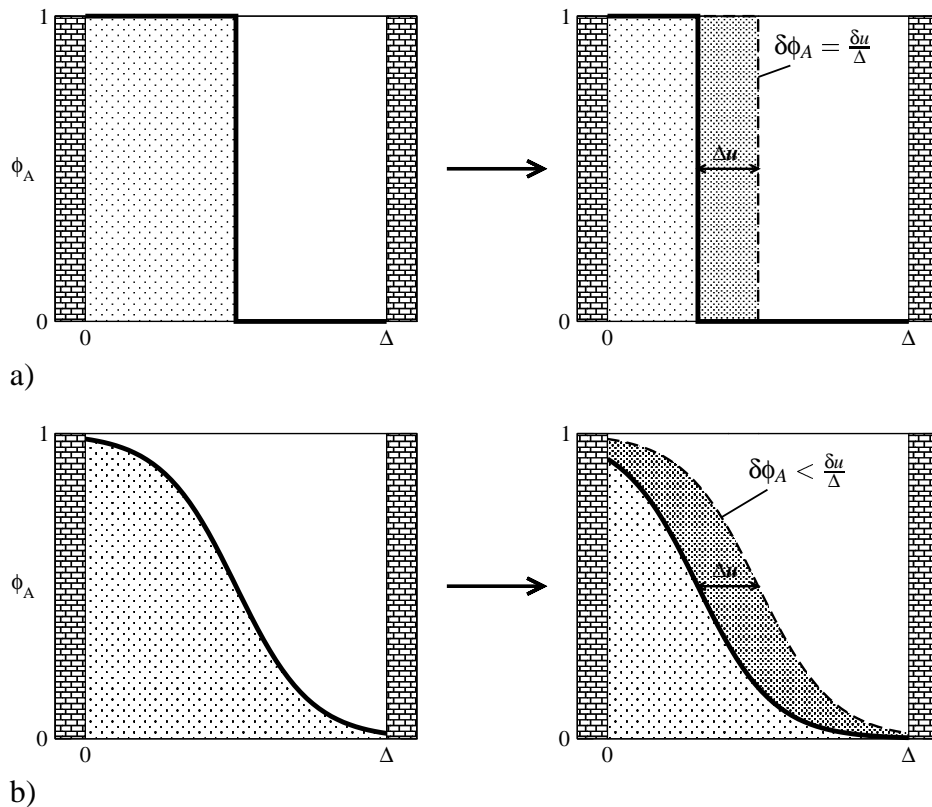


Abbildung 4.28: Veranschaulichung, warum  $\left. \frac{\partial^2 V(u)}{\partial u^2} \right|_{u=0}^{Näh.}$  den tatsächlichen Wert überschätzt.

Anwachsen der Steigung des Profils muss sich in einem Anstieg in der Grenzflächenspannung  $\sigma$  äußern. Betrachtet man die Profile für  $\chi N = 9$ , die durch den höheren  $\chi N$ -Wert von vornherein steiler sind, so findet man eine ganz andere Situation: Die Reduktion der Filmdicke bewirkt nur einen sehr schwachen Anstieg der Steigung des Grenzflächenprofils. Stattdessen wird das Profil an den Rändern einfach ‚abgeschnitten‘. Die Grenzflächenspannung wird bei dünneren Filmen reduziert, da ein Teil der Energiekosten der Grenzfläche nicht mehr zur Spannung beitragen können. Dieser Effekt tritt bei  $\chi N = 3.4$  erst bei sehr dünnen Filmen in Erscheinung und äußert sich durch das Absenken der Spannung für sehr kleine  $\Delta$ .

Zusammenfassend zeigt diese Untersuchung, dass man in dünnen Polymerfilmen nicht einfach angeben kann, ob die Spannung durch die Wände reduziert oder erhöht wird. Erst die genaue Analyse der Dichteprofile, d.h. die Untersuchung, inwiefern die Steigung des Grenzflächenprofils erhöht wird oder der Rand des Grenzflächengebietes ‚abgeschnitten‘ wird, lässt mögliche Schlussfolgerungen zu.

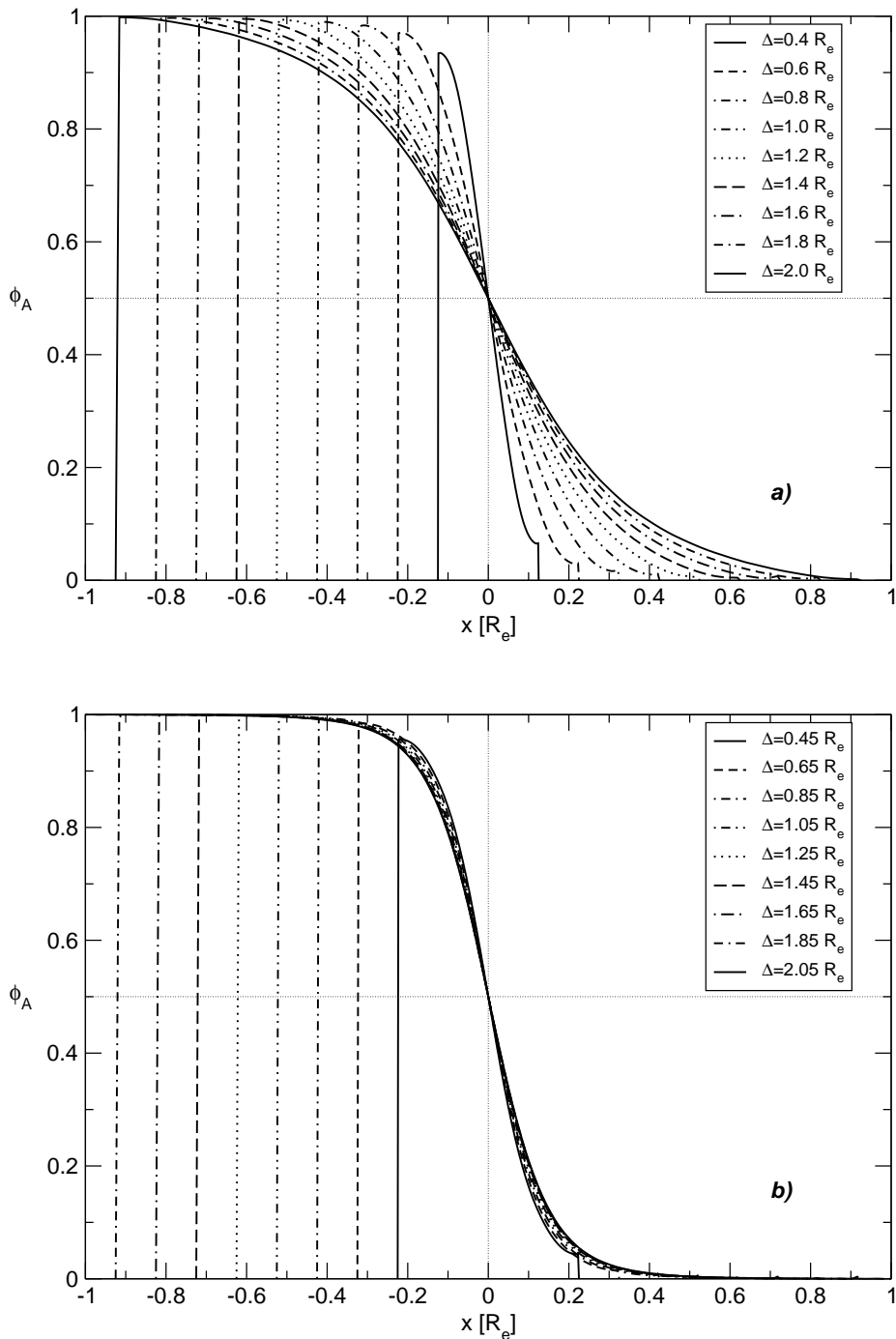


Abbildung 4.29: Gleichgewichtsdichteprofile für a)  $\chi N = 3.4, \Lambda N = 3.3$  und b)  $\chi N = 9.0, \Lambda N = 2.0$  für verschiedene Filmdicken  $\Delta$  und  $\bar{\phi}_A = 0.5$ . Die Profile wurden jeweils so verschoben, dass sich die Grenzfläche bei  $x = 0$  anzutreffen ist. Für  $\chi N = 3.4$  wird das Profil für kleinere  $\Delta$  immer steiler, für  $\chi N = 9$  werden die Flanken des Profils ‚abgeschnitten‘, die Steigung bleibt nahezu erhalten.

#### 4.4.4 Ablauf der Phasenseparation im Film

Bei der nun folgenden Untersuchung des Ablaufs der Phasentrennung in einem dünnen Film zwischen zwei antisymmetrischen Wänden mit den Parametern von Tabelle 4.2 werden, wie in Experimenten zur Phasenseparation in dünnen Filmen, zuerst die Dichteprofile senkrecht zu den Wänden für die zwei betrachteten Systeme mit  $\Lambda N = 1.5$  und  $0.75$  betrachtet. In Abbildung 4.30a) bzw. b) sind die mittleren Dichteprofile zu den angegebenen Zeiten für  $\Lambda N = 1.5$  bzw.  $\Lambda N = 0.75$  gezeigt. Die gestrichelten Linien mit den größeren Symbolen ergeben sich aus EPD-Berechnungen ohne zufällige Fluktuationen unter Verwendung von  $22 \times 7$  Basisfunktionen. Wie schon bei den Dichteprofilen in symmetrischen Filmen, wird nur der Bereich  $\varepsilon \leq x \leq \Delta^0 - \varepsilon$  aufgetragen. Für  $\Lambda N = 1.5$  wurde über 46 unterschiedliche Konfigurationen gemittelt für  $\Lambda N = 0.75$  über 20. Die Berechnungen wurden auf dem Linux-Cluster der Arbeitsgruppe, einer T3E und einigen Rechnern, die mit unterschiedlichen DEC Prozessoren ausgestattet sind, durchgeführt und benötigten bis zu 500 CPU-Stunden, um  $5 \times 10^6$  MCS zu erreichen. Die Anfangskonfigurationen wurden mit der gleichen Methode wie im Bulk erzeugt, siehe Abschnitt 3.1, wobei aber durch die veränderten Basisfunktionen kleine Änderungen berücksichtigt werden mussten. Die dickeren durchgezogenen Linien mit den kleineren Symbolen wurden mittels Monte Carlo Simulationen erzeugt. Die Simulationen wurden auf einer Convex SPP durchgeführt und benötigten ca. 25 Stunden pro Konfiguration für  $5 \times 10^6$  MCS. Im oberen Schaubild wurde über 32 im unteren über 24 Konfigurationen gemittelt. Die EPD-Profile wurden zu den Monte Carlo Profilen punktsymmetrisch um  $\phi_A = 0.5$ ,  $x = \Delta/2$  aufgetragen, um die Unterschiede zu verdeutlichen.

Betrachtet man zunächst die Profile der EPD-Rechnungen, beobachtet man für beide Wandwechselwirkungsstärken einen Anstieg der Dichte der jeweils bevorzugten Sorte. Im Fall  $\Lambda N = 1.5$  ist der Anstieg wesentlich schneller und die maximale Dichte an der Wand erreicht fast den Koexistenzwert des Bulks. Erst zu sehr späten Zeiten beobachtet man ein sehr langsames Abnehmen der Dichte an der Wand, welches ein Merkmal für laterale Phasentrennung ist. Für  $\Lambda N = 0.75$  ist der Anstieg der Dichte an der Wand wesentlich langsamer, dennoch wird die maximale Dichte schon früher erreicht. Der Wert der Dichte ist mit  $\phi_A(x=0) \approx 0.77$  auch deutlich unterhalb des Koexistenzwerts. Schon ab  $2.5 \times 10^5$  MCS lässt sich eine Verflachung des Dichteprofiles ausmachen. Bei der stärkeren Wandwechselwirkung tritt dies erst bei  $3 \times 10^6$  MCS in Erscheinung. Die laterale Aufspaltung wird also bei kleiner Wandwechselwirkung schon bedeutend früher bemerkbar.

Vergleicht man diese Profile mit den Monte Carlo Simulationsergebnissen, stellt man fest dass die Simulationen einen wesentlich weniger ausgeprägten Anstieg der Dichte an den Wänden aufweisen. Für  $\Lambda N = 1.5$  ist der maximale Anstieg an der Wand in den EPD-Rechnungen fast doppelt so groß wie in den Simulationen. Der Zeitpunkt, zu dem beide Methoden das steilste Profil erreichen, ist zwar vergleichbar, aber die Dauer, wie lang ein solches Profil erhalten bleibt, unterscheidet sich stark. Die maximale Dichte an den Wänden bleibt bei der EPD-Methode mit starker Wandwechselwirkung über eine sehr lange Zeit erhalten, während der Abstieg in den Simulationen deutlich früher einsetzt. Für  $\Lambda N = 0.75$  überschätzt die EPD-Methode zwar die Anreicherung an den Wänden ebenso, aber das Abflachen des Profils tritt wie auch in den Simulationen früher ein. Das Abflachen geschieht aber dennoch in den Simulationen wesentlich

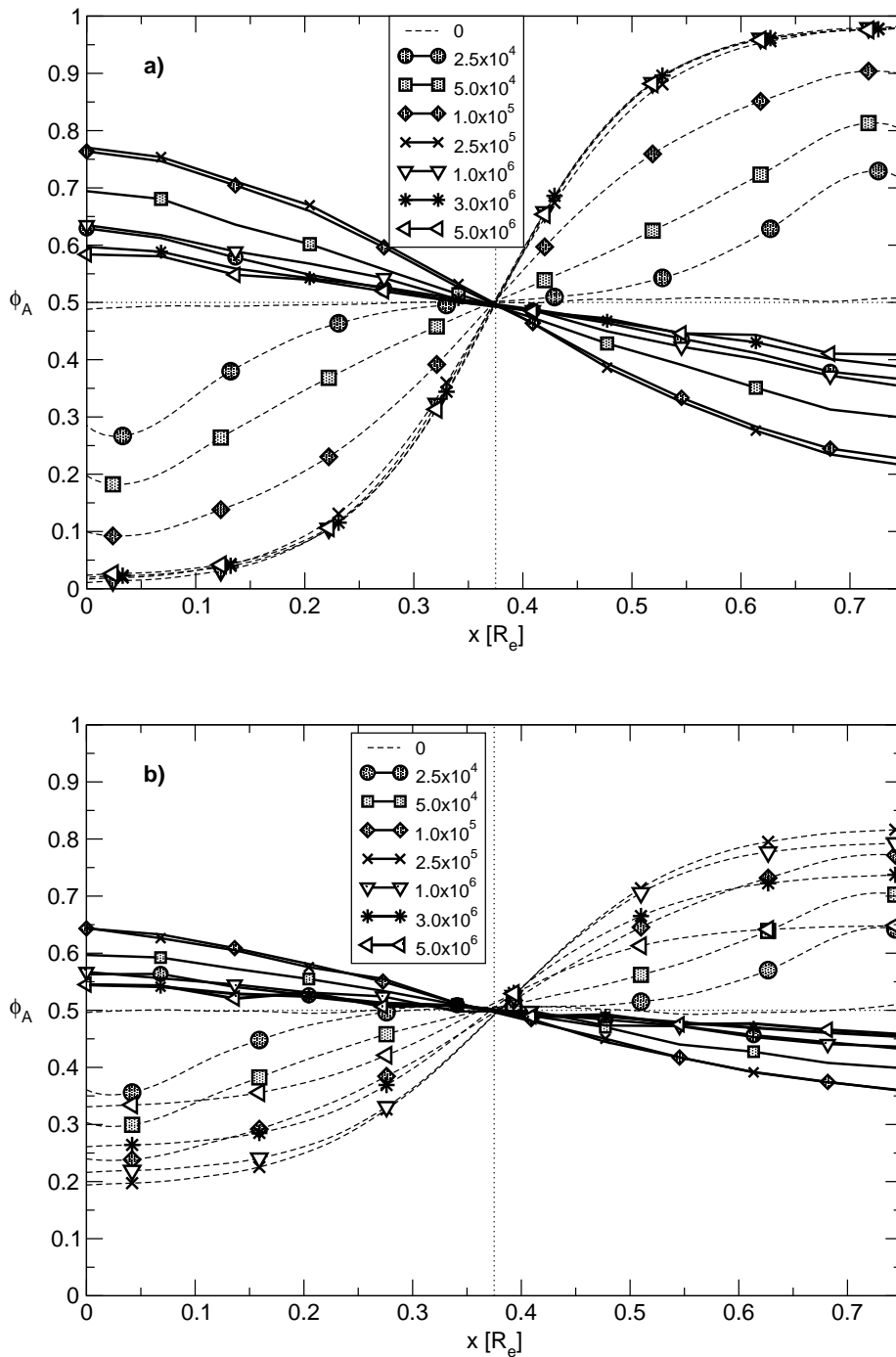


Abbildung 4.30: Mit Hilfe EPD-Berechnungen bestimmte gemittelte Dichteprofile senkrecht zu den Wänden zu den angegebenen Zeiten nach dem Quench für die Wandwechselwirkungen a)  $\Lambda N = 1.5$  und b)  $\Lambda N = 0.75$

schneller.

Um sich ein besseres Bild zu machen, wie der Phasenübergang auch lateral abläuft, wurde in den Abbildungen 4.31, 4.32 und 4.33, 4.34 der zeitliche Verlauf der Dichte zweier beliebiger Konfigurationen für die zwei betrachteten Wandwechselwirkungen als Funktion des Ortes aufgetragen. Die linke Seite des Filmes berührt die Wand, die A–Polymere bevorzugt, deren Dichte rot gekennzeichnet ist, die rechte Wand bevorzugt die ‚blauen‘ B–Polymere. Die gezeigten Konfigurationen entstammen den oben beschriebenen EPD–Rechnungen ohne Fluktuationen. Da parallel zu den Wänden symmetrische Basisfunktionen verwendet werden, wird nur die Hälfte des tatsächlichen Films gezeigt.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Dichte in Abbildungen 4.31 und 4.32 mit der stärkeren Wechselwirkung, sieht man anfänglich nur die üblichen Dichtefluktuationen. Nach  $1 \times 10^4$  MCS ist spinodale Entmischung kaum sichtbar, aber eine schwache Anreicherung an den Wänden. Diese Anreicherung nimmt mit der Zeit an den Wänden immer mehr zu bis sich eine sehr gewellte Grenzfläche in der Mitte zwischen A– und B–Polymeren ausgebildet hat. Befand sich zur Zeit des Quenchs ein A–reiches Tröpfchen in der unmittelbaren Nähe der B–bevorzugenden Wand, wie in Abbildung 4.31 am oberen Ende des Films, oder umgekehrt, so wird die Dichte durch spinodale Entmischung erhöht werden, so dass sich eine Grenzfläche direkt an der Wand ausbildet. Ist die Grenzfläche nahe genug, wird diese schnell umgeknickt werden, da es für das System energetisch von Vorteil ist, eine Grenzfläche mit einem Kontaktwinkel  $\vartheta_{\text{wall}} > 0$  zur Wand auszubilden. Dies wird in Abbildung 4.31 am oberen Ende des Filmes deutlich. Dies ist in Übereinstimmung mit Abbildung 4.22, in dem man einen starken Abfall der freien Energie findet, wenn man die Grenzfläche in unmittelbare Nähe zur Wand bringt. Bei  $\Delta N = 1.5$  zeigt sich aber, dass ein solches Umknicken der Grenzfläche nur eintritt, wenn das Gebiet, das mit der nichtbevorzugten Polymersorte angereichert ist, in unmittelbarer Nähe zur Wand ist. Betrachtet man nämlich den Verlauf der Dichte in Abbildung 4.32, so könnte man anhand der Dichte zur Zeit  $1.0 \times 10^6$  MCS schließen, dass die Grenzfläche unten im Film gleich umgeknickt werden müsste, was aber nicht eintritt. Vielmehr wird die Ausbuchtung der Grenzfläche reduziert.

Das Zusammenwirken von spinodaler Entmischung und der Anreicherung an den Wänden führt über weite Teile des Filmes zu einer stark gewellten Grenzfläche in der Mitte des Filmes. Dies ist gleichbedeutend mit einer Grenzfläche, bei der Kapillarwellenmoden mit unterschiedlichen Wellenvektoren angeregt wurden. Aus der obigen Parameterbetrachtung ist bekannt, dass man bei  $\Delta N = 1.5$  und der benützten Länge des Systems nur eine Kapillarwellenmode berücksichtigt, die spontan nach dem Quench anwachsen kann. Alle anderen Moden werden bei Vernachlässigung von Fluktuationen gedämpft werden. Überlegt man sich die Wellenlänge der Mode, die angeregt worden ist, um die Ausstülpung der Grenzfläche unten im Film von Abbildung 4.32 zu erzeugen, so wird klar, dass diese Kapillarwellenmode gedämpft werden muss und die Ausstülpung zur Mitte des Filmes gedrückt wird. Das Wachstum der einzelnen Kapillarwellenmode und die Dämpfung aller übrigen, erklärt auch, weshalb die Grenzflächen in der Mitte des Filmes immer flacher werden. Schließlich ist nur noch das langsame Wachstum der Kapillarwellenmode mit  $q = 2\pi/L_y$  sichtbar. Erst wenn sich die Grenzfläche sehr nahe an der Wand befindet, tritt das schnelle ‚Ausbrechen‘ der Grenzfläche zur Wand hin ein, wie zur Zeit  $1.0 \times 10^7$  MCS in Abbildung 4.31 und 4.32 sichtbar wird.

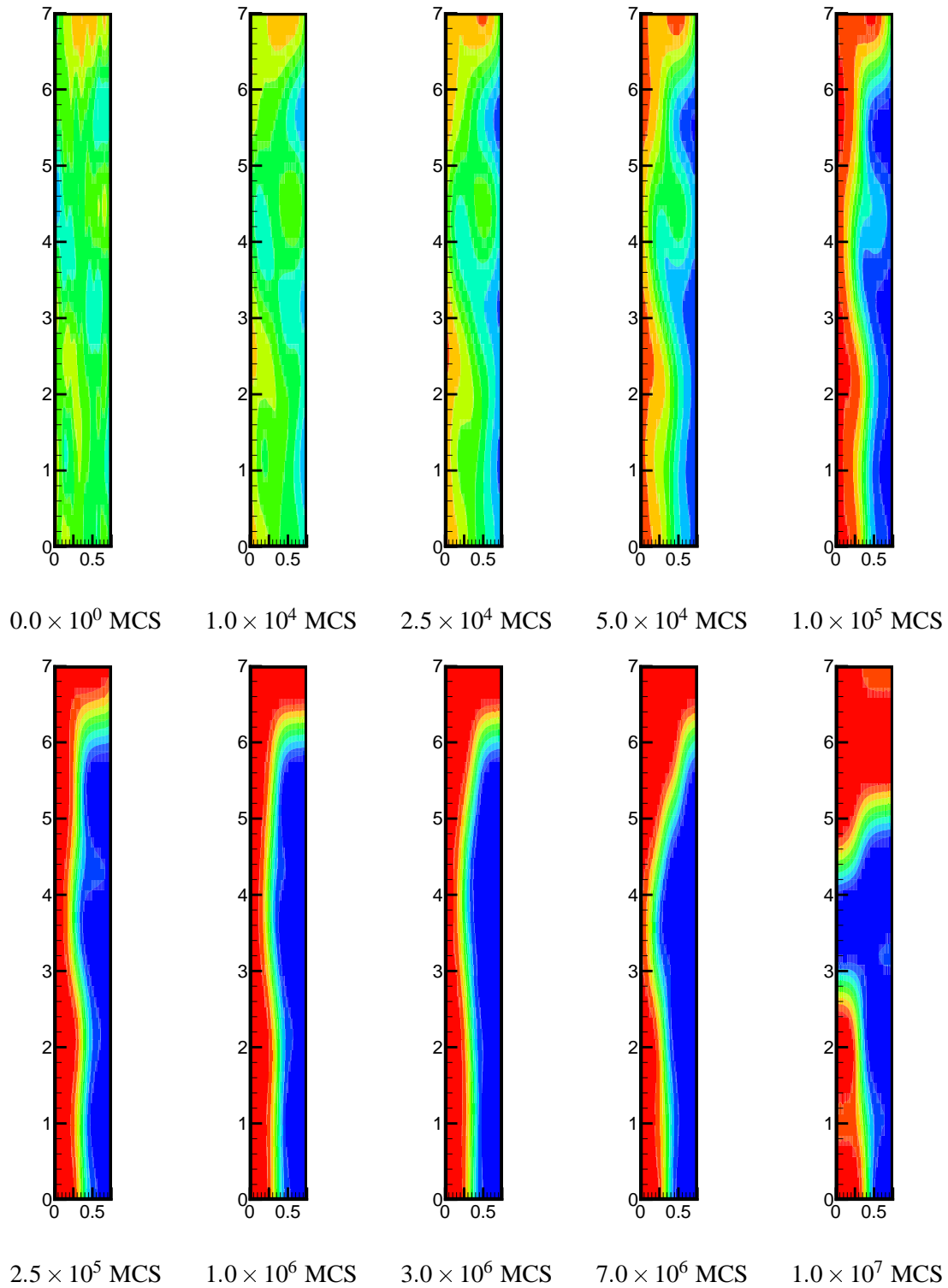


Abbildung 4.31: Mit Hilfe der EPD-Methode erzeugte Dichtekontfigurationen zu den angegebenen Zeiten für  $\Delta N = 1.5$

#### 4.4 POLYMERFILME ZWISCHEN ANTISYMMETRISCHEN WÄNDEN

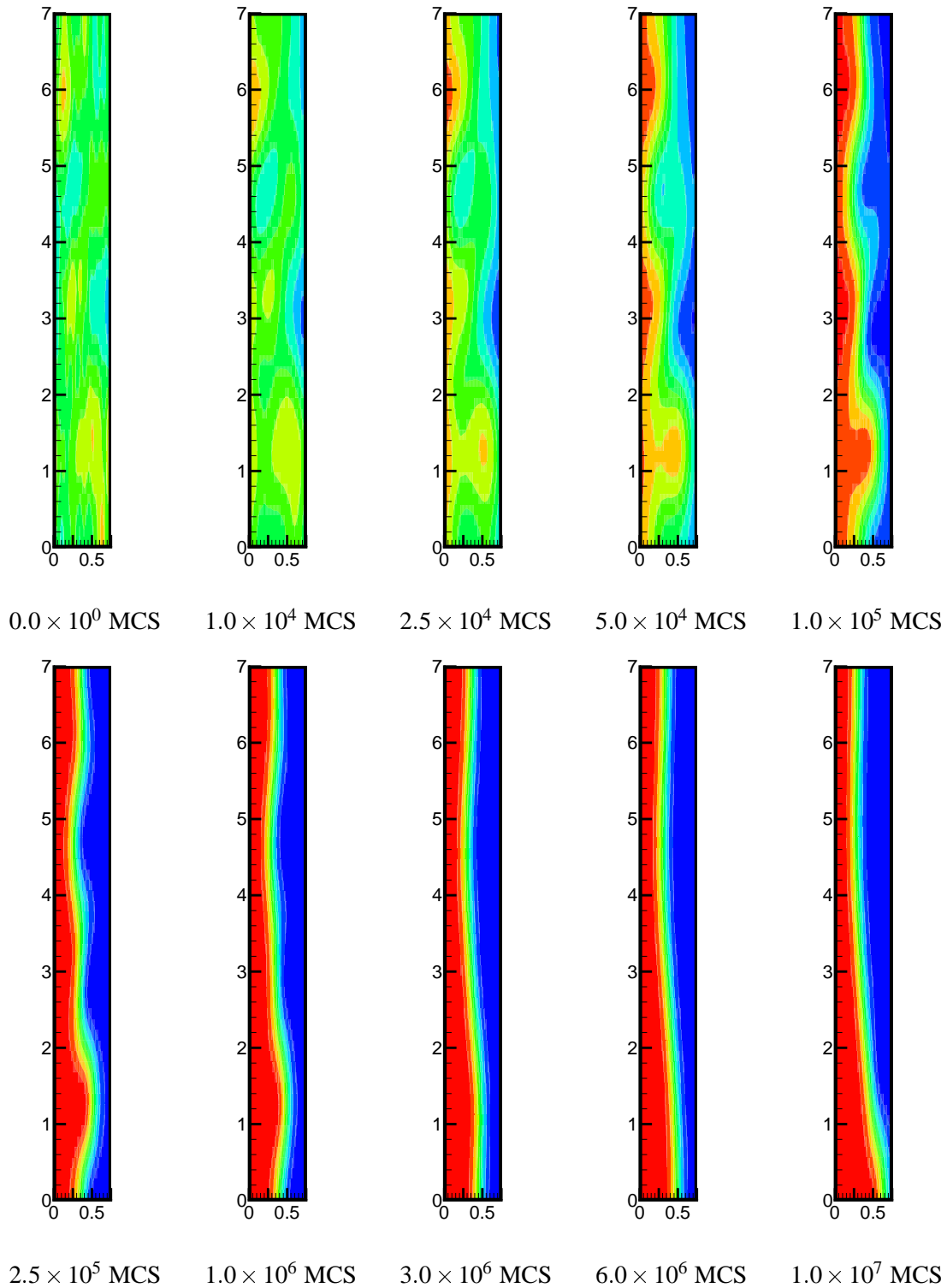


Abbildung 4.32: Analoge Abbildung zu Abbildung 4.31 nur mit anderer Anfangskonfiguration

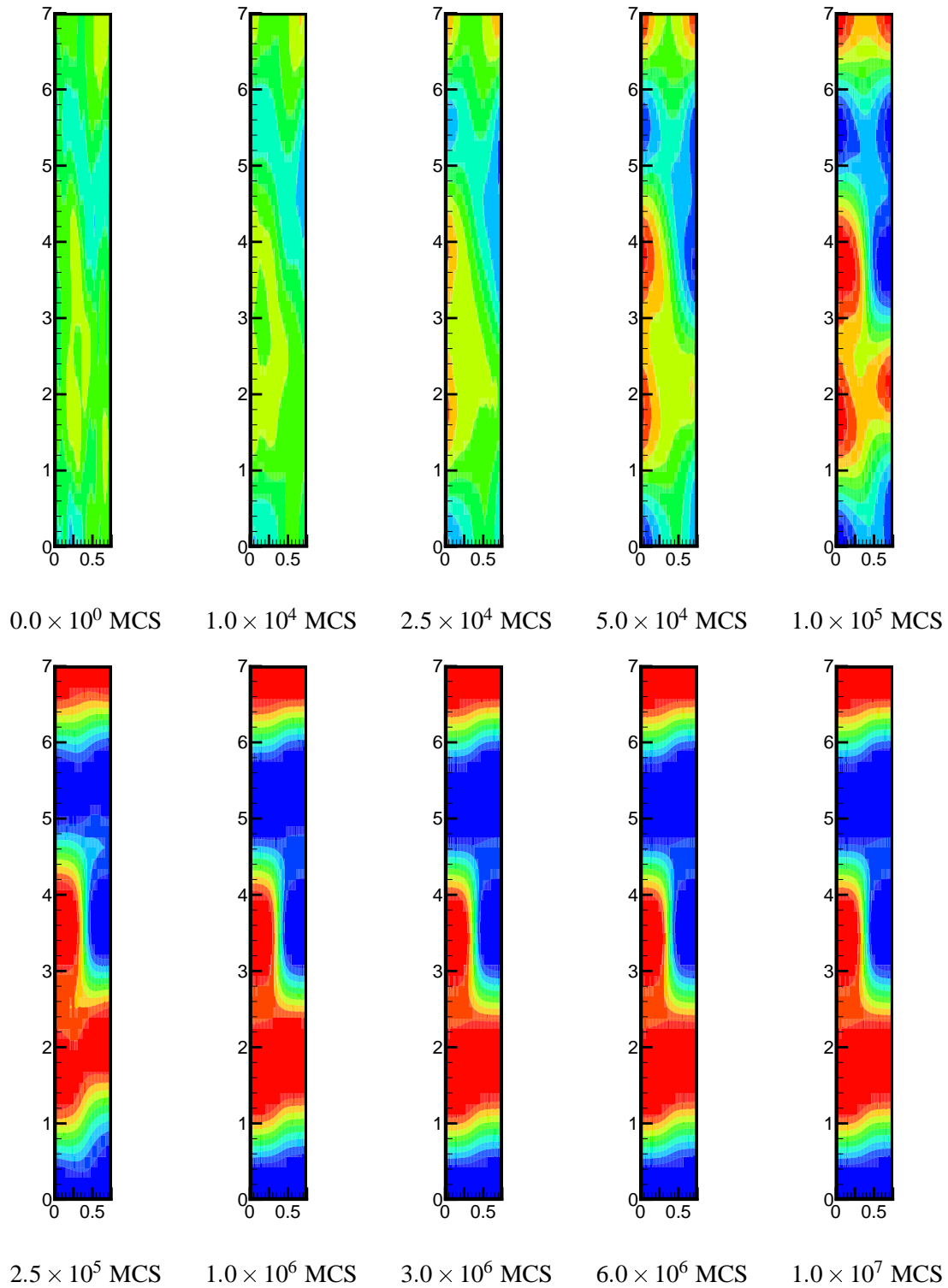


Abbildung 4.33: Mit Hilfe der EPD-Methode erzeugte Dichtekonfigurationen zu den angegebenen Zeiten für  $\Delta N = 0.75$



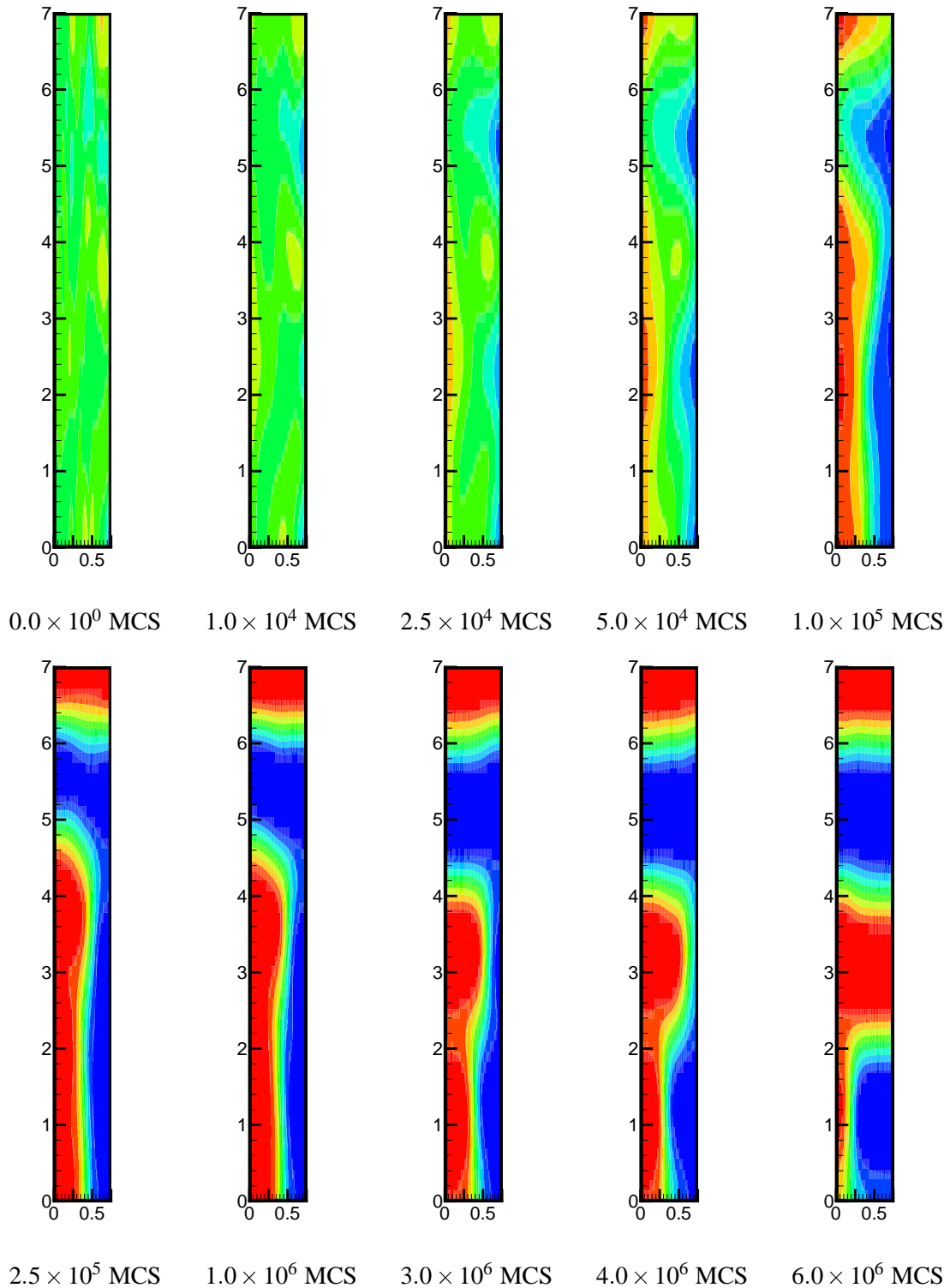


Abbildung 4.34: Analoge Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Dichteprofile zu Abbildung 4.33 jedoch mit anderer Anfangskonfiguration.

Reduziert man die Wandwechselwirkung auf  $\Lambda N = 0.75$ , wird der Verlauf der Phasentrennung deutlich anders, wie man anhand von Abbildungen 4.33 und 4.34 erkennen kann. Ausgehend von einer nahezu homogenen Mischung beobachtet man nach dem Quench eine langsame Anreicherung der bevorzugten Polymersorte an den Wänden. Da die Wandwechselwirkung weniger stark ist, tritt aber auch spinodale Entmischung mehr in Erscheinung als bei größerem  $\Lambda N$ , was sich unter anderem durch die schon früh erkennbare Erhöhung der B-Polymere (blau) an der linken, ‚rotanziehenden‘ bzw. A-Polymere (rot) an der rechten, ‚blauanziehenden‘ Wand in Abbildung 4.33 zeigt. Daher erfolgt der Anstieg der gemittelten Profile von Abbildung 4.30 an der Wand wesentlich langsamer als bei stärkerer Wandwechselwirkung. In Abbildung 4.34 wird diese spinodale Entmischung durch die Anfangskonfiguration nicht so deutlich. Stattdessen bewirken die Wände eine Anreicherung der bevorzugten Polymere an der Wand, was wieder zur Ausbildung einer kurvenreichen Grenzfläche in der Mitte des Films führt. Gegenüber den Filmen mit  $\Lambda N = 1.5$  findet man aber nun, dass schon kleine Ausbuchtungen der Grenzfläche ausreichen, um ein Umknicken der Grenzfläche senkrecht zu den Wänden zu bewirken. Dies wird in Abbildung 4.34 anhand der oberen Delle zur Zeit  $1.0 \times 10^5$  MCS deutlich, die anschließend sehr schnell ‚durchbrochen‘ wird. Hierfür gibt es im Wesentlichen zwei Gründe: In Abbildung 4.22 hat man gesehen, dass die freie Energie des Systems schnell abfällt, wenn die Grenzfläche in die Nähe der Wand kommt. Dabei hat sich aber gezeigt, dass der Abfall für kleinere  $\Lambda N$  schon bei größeren Abständen von der Wand eintritt. Überlegt man sich außerdem, welche Kapillarwellenmoden bei Bildung der Grenzfläche angeregt werden und bedenkt, dass nicht nur die mit dem kleinsten Wellenvektor spontan anwächst, so zeigt sich, dass zufällige Ausbuchtungen eher verstärkt werden können, was zu einer früher erkennbaren lateralen Phasentrennung führt. Die kleinen Ausbuchtungen wurden im gleichen System mit größerem  $\Lambda N$  gedämpft. Die früher auftretende laterale Aufspaltung ist es auch, weshalb das gemittelte Profil senkrecht zur Wand an den Wänden nicht so stark anwächst und schon relativ früh wieder abnimmt.

Abbildung 4.35 bzw. 4.36 zeigt die Simulationsergebnisse für den entsprechenden zeitlichen Verlauf eines Systems, das dem gleichen Quench mit  $\Lambda N = 1.5$  bzw.  $\Lambda N = 0.75$  ausgesetzt wurde. Wie bereits erwähnt, wurden die Simulationen für dreidimensionale Systeme durchgeführt, weshalb nur die vordere schmale Seite des Filmes, die unter den Filmen nochmals getrennt gezeigt wird, mit den EPD-Berechnungen verglichen werden kann, wobei eine solche Fläche in den Simulationen nicht zu gleichen Anteilen A- und B-Polymere enthalten muss. Die oben sichtbare Fläche des Filmes ist in Kontakt mit der Wand, die die ‚blauen‘ B-Polymere bevorzugt, die untere nicht sichtbare Fläche mit der, die die ‚roten‘ A-Polymere bevorzugt.

Für die stärkere Wandwechselwirkung wird für frühe Zeiten spinodale Entmischung nur schwach bemerkbar, stattdessen findet man eine Anreicherung der B-Polymere an der oberen Wand, was in Abbildung 4.35 durch die überwiegend blaue Fläche deutlich wird. Trotzdem gibt es schon früh auf der oberen Seite mehr rote Bereiche, d.h. Gebiete, in denen die Grenzfläche senkrecht zu den Wänden ausgebildet wird, als man in den EPD-Berechnungen auffindet, was auch durch die weniger steilen Dichteprofile senkrecht zu den Wänden, siehe Abbildung 4.30, ausgedrückt wird. Da man bei den EPD-Berechnungen Fluktuationen vernachlässigt hatte, wurden Kapillarwellen mit kurzen Wellenlängen gedämpft. Die in der Simulation vorkommenden Fluktuationen bewirken, dass diese Dämpfung abgeschwächt oder unterdrückt wird. Dadurch kann es geschehen, dass eine Ausbuchtung in der Grenzfläche zufällig näher zur Wand gebracht

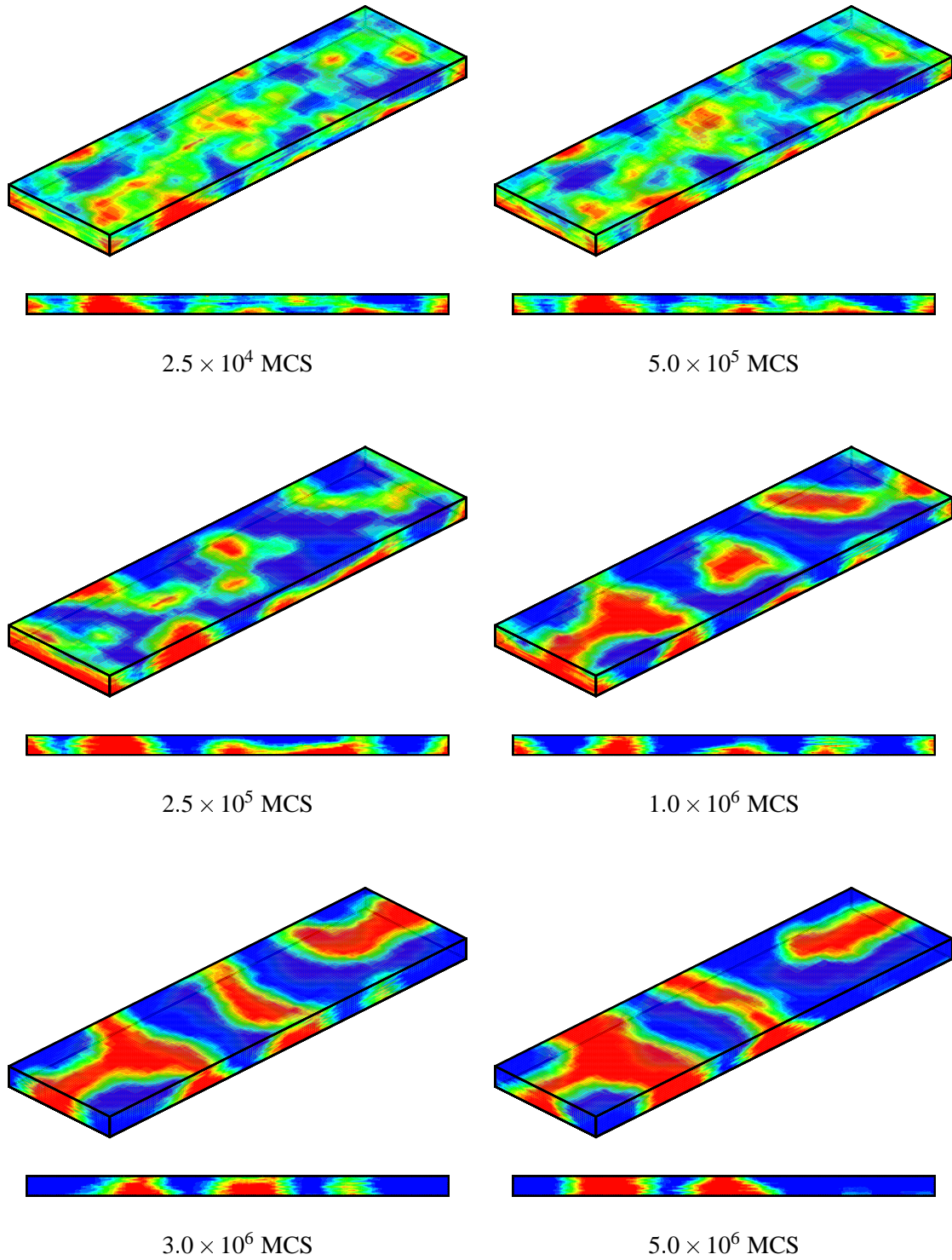


Abbildung 4.35: Aus Monte Carlo Simulationen resultierende Entwicklung der Dichten für die Wandwechselwirkung der Stärke  $\Delta N = 1.5$ .

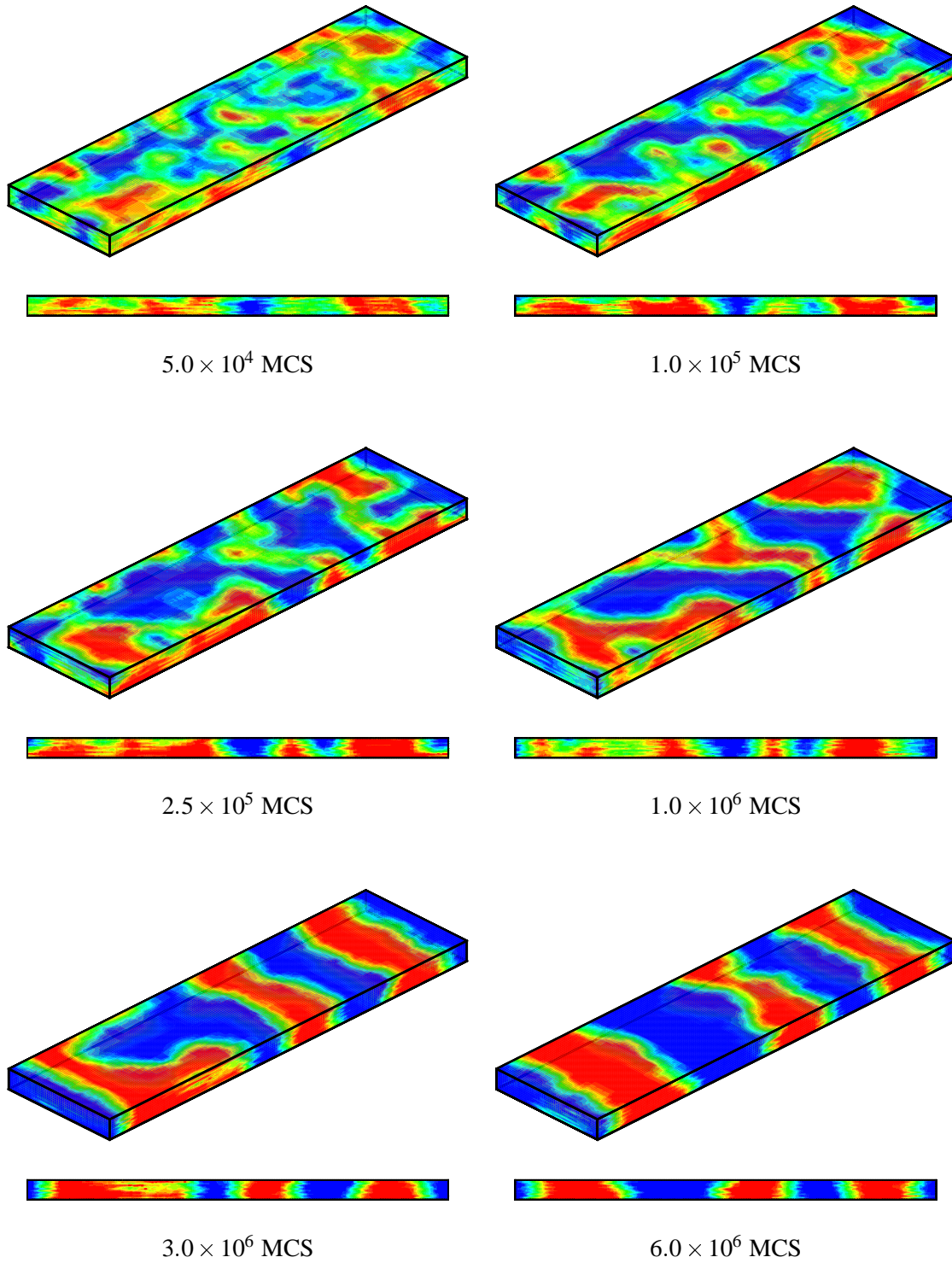


Abbildung 4.36: Zeitliche Entwicklung der Dichte, wie sie sich aus Monte Carlo Simulationen ergibt für ein Randfeld der Stärke  $\Lambda N = 0.75$ .

wird, was dann ein Aufbrechen der Grenzfläche zur Wand hin bewirkt. Da die Simulationen außerdem für dreidimensionale Systeme durchgeführt wurden, genügt es, wenn nur ein kleiner Teil der Grenzfläche nahe zur Wand gebracht wird, um ein Ausbrechen der Grenzfläche zu bewirken. In den zweidimensionalen Rechnungen entspricht das Annähern eines kleinen Bereichs der Grenzfläche dem, dass man einen ganzen Streifen Grenzfläche, der sich entlang der ‚nicht vorhandenen‘ dritten Richtung erstreckt, zur Wand bringt. Dies bedeutet, dass dieser Effekt auch bei zweidimensionalen EPD-Rechnungen mit zufälligen Fluktuationen eine Wirkung zeigen sollte.

Auf der Oberfläche sichtbare rote Domänen werden nur langsam vergrößert, bis alle Grenzflächen zwischen A- und B-Polymeren näherungsweise senkrecht zu den Wänden stehen. Anschließend tritt eine nahezu zweidimensionale Phasentrennung auf, die bewirkt, dass sich die Grenzflächen parallel zur schmalen Seite der Wände ausrichten. Dies entspricht dem Gleichgewicht des Systems, weil damit die Grenzfläche zwischen den A- und B-Polymeren, die Energie kostet, minimiert wird.

Das gemittelte Profil senkrecht zu den Wänden hatte gezeigt, dass die Anreicherung an den Wänden weniger deutlich ausgeprägt ist, wenn die Wandwechselwirkung schwächer ist. Betrachtet man die Dichten in Abbildung 4.36 wird dies daran sichtbar, dass der blaue Anteil der oberen Fläche nie so groß wird, wie in Abbildung 4.35 zu frühen Zeiten. Außerdem kann bei der Ansicht der vorderen Fläche kein Gebiet ausgemacht werden, in dem sich eine Grenzfläche parallel zu den Wänden ausbildet. Die Ausbildung von Grenzflächen senkrecht zu den Wänden wird, wie schon bei der Diskussion der EPD-Ergebnisse erläutert, durch die Reduktion von  $\Delta N$  gefördert; hinzu kommt, dass zufällige Fluktuationen diesen Prozess noch beschleunigen können. Deshalb erfolgt diese laterale Aufspaltung im vorliegenden Fall wesentlich schneller als in Abbildung 4.35 oder bei den entsprechenden EPD-Berechnungen mit  $\Delta N = 0.75$ , so dass ab einer Zeit von ca.  $1 \times 10^6$  MCS nur noch eine quasizweidimensionale Phasenseparation auftritt. Insgesamt erreicht das System schon früher das Gleichgewicht.

Nachdem qualitativ erläutert wurde, wie sich die Phasentrennung in einem dünnen Film abspielt, ist es wünschenswert auch quantitative Aussagen über die laterale Aufspaltung zu untersuchen. Hierfür wird im folgenden Abschnitt der globale Strukturfaktor parallel zu den Wänden untersucht.

#### 4.4.5 Der globale Strukturfaktor parallel zu den Wänden

Im letzten Abschnitt hatte man allein durch Betrachtung der Dichteprofile, die mittels EPD und Simulationen erzielt wurden, Unterschiede bei dem Ablauf der Phasentrennung beobachtet. Insbesondere scheint die laterale Phasentrennung Unterschiede aufzuweisen. Um diese Unterschiede zu quantifizieren benötigt man eine Größe, die die Längen und Zeitskalen dieser Trennung erfassen kann. Dafür geeignet ist der globale Strukturfaktor parallel zu den Wänden, der folgendermaßen definiert wird:

$$S_{\parallel}(q) = \rho \left\langle \int_V d^3 \mathbf{r} |(\bar{\phi}_{\perp,A}(y) - \bar{\phi}_{\perp,B}(y))e^{iqy}|^2 \right\rangle, \quad (4.64)$$

wobei  $\bar{\phi}_{\perp,A}(y)$  die senkrecht zu den Wänden gemittelte Dichte ist. In den Simulationen wird zusätzlich über die schmale  $z$ -Richtung parallel zu den Wänden gemittelt. Es gilt also:

$$\text{EPD: } \bar{\phi}_{\perp,A}(y) = \frac{1}{\Delta} \int_0^{\Delta_0} dx \phi_A(x, y); \quad \text{Simulation: } \bar{\phi}_{\perp,A}(y) = \frac{1}{\Delta L_z} \int_0^{\Delta} \int_0^{L_z} dx dz \phi_A(x, y, z) \quad (4.65)$$

Betrachtet man zuerst den Fall  $\Lambda N = 1.5$ , zeigen die Monte Carlo Simulationen die Ausbildung eines Peaks, der im Laufe der Zeit immer weiter zu kleineren  $q$ -Werten verschoben wird, d.h. die der lateralen Phasentrennung zu Grunde liegende Längenskala wird von Anfang an immer größer. Ein Zeitintervall, in dem es nur eine feste Längenskala gibt, wie anfänglich bei spinodaler Entmischung der Fall ist, tritt nicht auf. Die EPD-Berechnungen weisen auch die Bildung eines Peaks auf. Dieses Maximum ist aber nicht so stark ausgeprägt und das Wachstum ist wesentlich langsamer als bei den Simulationen. Die Verschiebung des Peaks mit der Zeit ist vergleichbar mit der in den Simulationen, wenn auch die Lage zu kleineren Wellenvektoren hin verschoben ist. Durch die geringe Anzahl Wellenvektoren kann keine genaue zeitliche Analyse dieser Verschiebung des Maximums durchgeführt werden. Das Anwachsen des Peaks kann als ein Zeitmaß interpretiert werden, mit dem laterale Phasentrennung auftritt. Die Dichteprofile hatten schon gezeigt, dass laterale Phasentrennung bei stärkerem Randfeld in den EPD-Rechnungen wesentlich langsamer abläuft als in den Simulationen, was hier nochmals im Strukturfaktor bestätigt wird. Als Grund für die langsamere Phasentrennung in der EPD-Methode hatte man die in dieser Methode fehlenden zufälligen Fluktuationen angegeben. Überlegt man sich, welchen Einfluss diese Fluktuationen auf die Längenskalen der Phasentrennung hat, wird deutlich, warum der EPD-Peak bei kleineren Wellenvektoren auftreten muss als der Monte Carlo Peak: Die Dichteprofile von Abbildung 4.31 und 4.33 hatten gezeigt, dass ein laterales ‚Ausbrechen‘ der Grenzfläche zur Wand in der EPD-Methode nur möglich ist, wenn die Grenzfläche durch die zufällige Anfangskonfiguration in unmittelbarer Nähe zur Wand ausgebildet wird. Eine Ausbuchtung der Grenzfläche, die nicht nahe genug an der Wand gebildet wird, wird gedämpft und zurück zur Mitte gedrängt. Ansonsten kann laterale Phasentrennung nur durch das langsame Wachstum der kleinsten Kapillarwellenmode stattfinden. Eben diese Ausbuchtung kann durch Fluktuationen doch so nahe an die Wand gerückt werden, dass sich eine Grenzfläche senkrecht zu den Wänden ausbildet. Betrachtet man einen langen Film, so wird der mittlere Abstand zwischen den Gebieten, in denen die Grenzfläche zur Wand hin ausgebrochen ist, bei Berücksichtigung von Fluktuationen kleiner sein als bei Vernachlässigung. Dieser Abstand bestimmt aber gerade den Wellenvektor des Peaks des Strukturfaktors, so dass das Maximum der EPD-Rechnung zu kleineren Wellenvektoren verschoben sein muss.

Die Vernachlässigung der Fluktuationen in den SCFT-Rechnungen äußert sich noch in einem weiteren Punkt: Betrachtet man nämlich die rechte Seite des Peaks, so zeigt das EPD-Ergebnis einen wesentlich stärkeren Abfall als in den Simulationen. Wie schon bei spinodaler Entmischung im Bulk beobachtet, werden die Dichtemoden mit Wellenvektoren rechts vom Peak ohne Fluktuationen gedämpft, während Fluktuationen diese Dämpfung unterdrücken. Dennoch muss darauf hingewiesen werden, dass die Strukturfaktoren der SCFT ohne Fluktuationen zu verschiedenen Zeiten der Phasentrennung im Bulk einen gemeinsamen Schnittpunkt bei dem kritischen Wellenvektor der spinodalen Entmischung aufweisen, den es bei der hier betrachteten lateralen Phasentrennung offensichtlich nicht gibt.

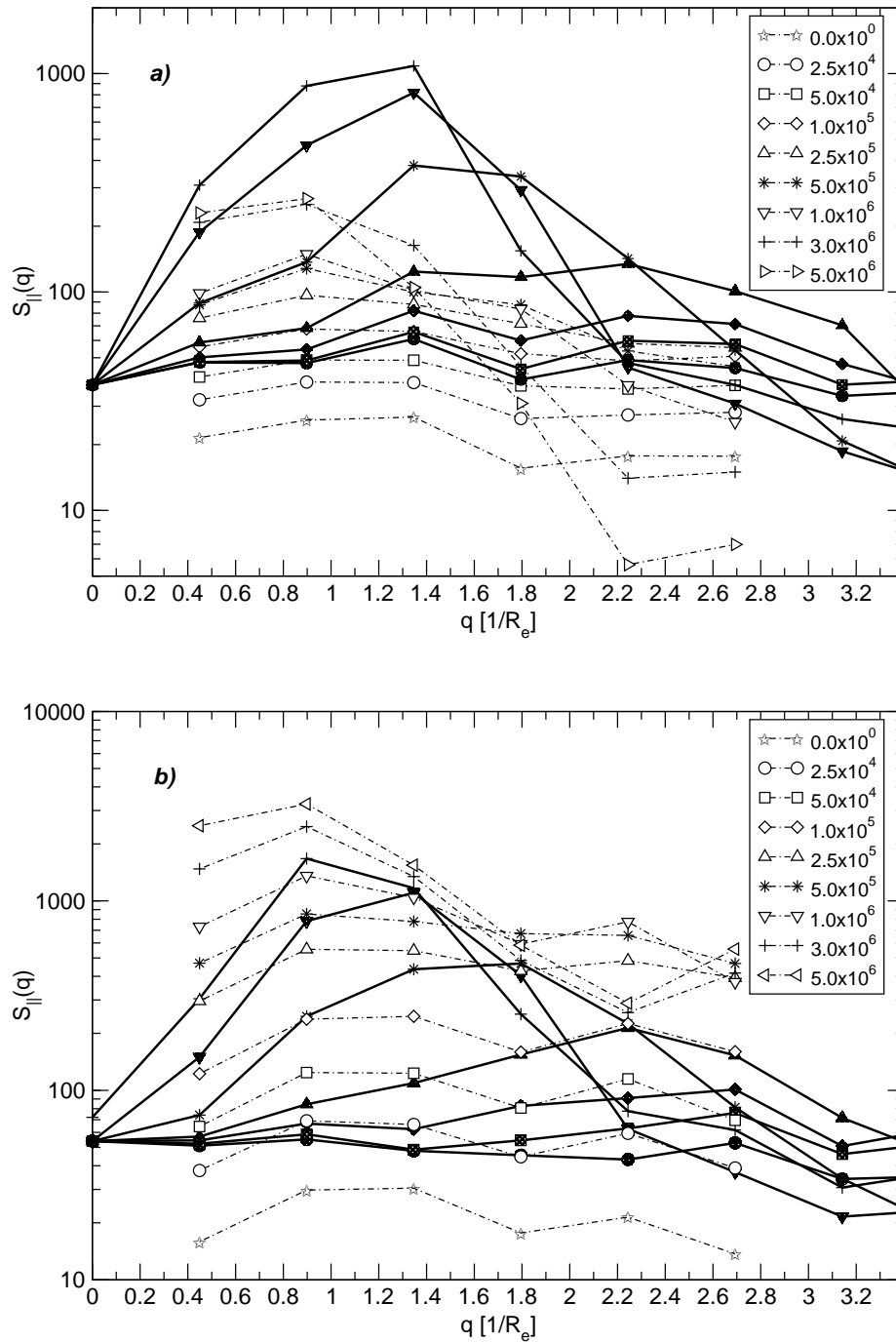


Abbildung 4.37: Globaler Strukturfaktor zu den angegebenen Zeiten (in MCS) für Randfelder der Stärke a)  $\Lambda_N = 1.5$  und b)  $\Lambda_N = 0.75$ . Die gestrichelten Linien ergeben sich aus EPD-Berechnungen; die dickeren durchgezogenen Linien mit den entsprechenden ausgefüllten Symbolen sind Ergebnisse aus Monte Carlo Simulationen

Nun wende man sich Abbildung 4.37b) zu, die die Strukturfaktoren für  $\Lambda N = 0.75$  zeigt. Die Simulationsergebnisse liefern prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie auch schon für das stärkere Randfeld: Schon früh wird ein Maximum gebildet, das im Laufe der Zeit zu kleineren Wellenvektoren verschoben wird. Die Lage des Maximums ist ungefähr gleich wie bei der starken Wandwechselwirkung. Das mittlere Dichteprofil hat zwar bei  $\Lambda N = 1.5$  eine stärkere Anreicherung an den Wänden gezeigt, was aber auf die laterale Phasentrennung keinen Einfluss hat. Betrachtet man nun aber die EPD-Ergebnisse ändert sich das Verhalten deutlich. Anfänglich ist die Bildung eines Maximums kaum auszumachen, vielmehr scheint der Strukturfaktor homogen zuzunehmen. Erst ab ca.  $5.0 \times 10^5$  MCS lässt sich ein schwaches Maximum erahnen, das sich ein wenig weiter rechts vom entsprechenden Monte Carlo Peak befindet. Dieser Peak verschiebt sich wie auch in den Simulationen mit der Zeit zu kleineren  $q$ -Werten hin, bis man bei  $3.0 \times 10^6$  MCS eine gute Übereinstimmung der Lage mit den Simulationen findet. Die Längenskalen, die die laterale Phasentrennung bestimmen, sind also in diesem Zeitbereich vergleichbar. Da sich zufällige Ausbuchtungen der Grenzfläche nicht so nahe an der Wand befinden müssen um auszubrechen und nicht nur die Kapillarwellenmoden mit der kleinsten Wellenlänge anwachsen können, müssen die charakteristischen Wellenlängen der EPD-Methode und der Monte Carlo Simulation näher beieinander liegen. Insgesamt wächst der Strukturfaktor der SCFT etwas schneller an als bei den Simulationen, was aber auch im Bulk oder bei den symmetrischen Filmen beobachtet wurde. Den mangelnden Fluktuationen ist wiederum der steile Abfall des Strukturfaktors auf der rechten Seite des EPD-Peaks zuzuschreiben. Insgesamt stellt sich also heraus, dass der Einfluss zufälliger Fluktuationen insbesondere bei stärkerer Wandwechselwirkung deutlicher wird. Für das schwächere Feld liefern Simulationen und SCFT ähnlichere Ergebnisse, was die Längenskalen angeht.

Übrig bleibt nun nur noch die Frage, woher die charakteristischen Längenskalen des Strukturfaktors stammen. Überlegt man sich, welche Prozesse bei der Phasentrennung im antisymmetrischen Film wichtig sind, so sind das spinodale Entmischung und die Entwicklung und Dämpfung von Kapillarwellen. Die charakteristischen Wellenvektoren dieser Effekte wurden in Abschnitt 4.4.2 ausführlich erläutert und sind für die spinodale Entmischung  $q_{mSD} \approx 5/R_e$  und für das Wachstum der Kapillarwellenmoden  $q_{ccw} \approx 0.4/R_e$  bei  $\Lambda N = 1.5$ . Die Lage des Peaks ist für alle gezeigten Zeitpunkte immer zwischen diesen Wellenvektoren, wie wenn diese zwei Längenskalen keine Rolle bei der Phasentrennung spielten. Diese Überlegung ist aber falsch, wie in Abbildung 4.38 skizziert wird. Außer der Anreicherung an den Wänden findet zu frühen Zeiten auch spinodale Entmischung parallel zu den Wänden statt. Dabei werden Gebiete gebildet, in denen die Dichte der A-Polymere erhöht wird und die Dichte der B-Polymere erniedrigt wird oder umgekehrt. Dabei ist die charakteristische Länge zwischen zwei solchen Gebieten durch die Wellenlänge  $\lambda_{mSD} = 2\pi/q_{mSD}$  gegeben. Da die Dicke des Filmes in der Größenordnung dieser Länge ist, kann man sagen, dass der Abstand zwischen zwei solchen Gebieten parallel zur Wand auch von dieser Größenordnung ist. Diese Gebiete werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit näher an der einen oder der anderen Wand gebildet, so dass der mittlere Abstand zwischen zwei Domänen, die beide näher an einer der Wände sind, von der Größenordnung  $2\lambda_{mSD}$  ist. Vernachlässigt man Fluktuationen, so werden die A-reichen Gebiete, die näher an der A-Polymere bevorzugenden Wand sind, zur Bildung einer Grenzfläche in der Mitte des Filmes beitragen, A-reiche Gebiete näher an der anderen Wand werden abhängig von Fluktuationen, der Lage der



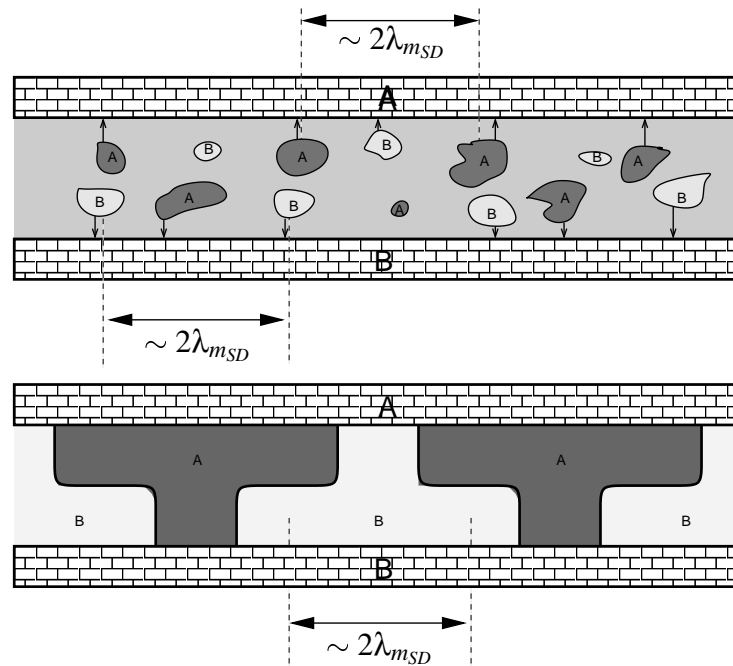


Abbildung 4.38: Veranschaulichung der Längenskalen, die der lateralen Phasentrennung zu Grunde liegen: A–reiche Tröpfchen nahe zur oberen Wand werden dazu beitragen, dass eine Grenzfläche in der Mitte gebildet wird; ist das Tröpfchen nahe an der unteren Wand, wird laterale Phasentrennung auftreten.

gebildeten Grenzfläche und der Wandwechselwirkungsstärke entweder zur lateralen Phasentrennung beitragen oder zurück in die Mitte des Filmes gedrängt werden. Dies bedeutet also, dass die anfängliche charakteristische Längenskala der lateralen Phasentrennung mindestens  $2\lambda_{mSD}$  groß sein muss, bzw. der charakteristische Wellenvektor kleiner als  $q_{mSD}/2$  sein muss. Die Beobachtung, dass in den Simulationen der Peak zuerst bei  $q_m \approx q_{mSD}/2$  ausgebildet wird, bestätigt diese Überlegung. In den EPD–Berechnungen muss ein A–reiches Gebiet anfänglich sehr nahe an der Wand, die B–Polymere bevorzugt, ausgebildet werden, damit laterale Phasentrennung auftreten kann. Da Fluktuationen vernachlässigt werden, ist der Abstand zwischen zwei Gebieten, die zur lateralen Phasentrennung beitragen, größer als in den Simulationen, was erklärt, warum der EPD–Peak weiter links liegt. Sobald ein A–reiches Gebiet an die B–Polymere bevorzugende Wand gelangt ist, wächst das Gebiet schnell an, was die deutliche Verschiebung der Maxima zu kleineren Wellenvektoren mit der Zeit erklärt.

#### 4.4.6 Das zeitliche Wachstum von Kapillarwellenmoden

Um abschließend den Bogen zurück zum kinetischen Koeffizienten der Phasentrennung zu schlagen, wird nun das zeitliche Wachstum von Kapillarwellenmoden untersucht.

Man geht von einem System aus, das im Gleichgewicht eine Grenzfläche parallel zu den

Wänden ausgebildet. Durch zufällige Fluktuationen wird die Grenzflächenlage auch Fluktuationen unterliegen, die sich durch Kapillarwellen beschreiben lassen. Um ein solches System energetisch zu beschreiben, verwendet man, wie schon in Abschnitt 4.1.3 ausführlich erläutert, Ausdruck (4.9) für die freie Energie:

$$F[u(y, z)] = \int_A dA \frac{1}{2} \left\{ \sigma [\nabla_{y,z} u(y, z)]^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \Big|_{u=0} u^2(y, z) \right\} \quad (4.66)$$

Bei dieser Formulierung der freien Energie, stellt sich heraus, dass es bei plötzlicher Erniedrigung der Temperatur einen Wellenvektorbereich geben kann, in dem die Kapillarwellenmoden spontan anwachsen. Beschreibt man das System nur mittels der Abweichung  $u(y, z)$  der Grenzfläche und bedenkt, dass  $u$  durch die Inkompressibilität ein erhaltener Ordnungsparameter des Systems ist, muss für  $u$  wiederum die Dynamik eines Modell B Systems gemäß der Klassifizierung von Hohenberg und Halperin [102] gelten:

$$\frac{\partial u(y, z)}{\partial t} = \nabla_{y,z} \int_{A'} \Lambda_u(y, z; y', z') \nabla_{y',z'} \mu_u(y', z') \quad (4.67)$$

Für das chemische Potential bezüglich  $u$  gilt  $\mu_u(y, z) = \delta F[u(y, z)] / \delta u(y, z)$ . Ist der Onsager-Koeffizient nur eine Funktion des Abstands  $\Lambda_u(y, z; y', z') = \Lambda_u(y - y'; z - z')$ , gilt für die Kapillarwellenmoden diese einfache Fourier-transformierte Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial u_q}{\partial t} = -\Lambda_u(q) q^2 \Delta \left\{ \sigma q^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \right\} u_q, \quad (4.68)$$

wobei zufällige Fluktuationen von  $u$  in dieser Gleichung vernachlässigt werden. Diese Gleichung lässt sich analog zur linearisierten Theorie der spinodalen Entmischung, siehe Abschnitt 1.9.1, durch eine Exponentialfunktion lösen:

$$u_q(t) = u_q(t=0) \exp[R(q)t] \quad \text{mit} \quad R(q) = -\Lambda_u(q) q^2 \Delta \left\{ \sigma q^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \right\} \quad (4.69)$$

Untersucht man das Wachstum der einzelnen Kapillarwellenmoden, lassen sich Rückschlüsse auf den kinetischen Koeffizienten  $\Lambda_u(q)$  ziehen, sofern ein exponentielles Verhalten der Moden in der Zeit anzutreffen ist, aus dem die Relaxationsrate  $R(q)$  bestimmt werden kann. Da sich Größen, wie Grenzflächenspannung  $\sigma$  oder die Krümmung  $\partial^2 V / \partial u^2 \Big|_{u=0}$  abschätzen lassen, kann  $\Lambda_u(q)$  direkt berechnet werden.

### Systeme mit einer angeregten Kapillarwelle

Um eine mögliche Wechselwirkung mehrerer angeregter Kapillarwellenmoden untereinander auszuschließen, werden zuerst nur Systeme betrachtet, deren Anfangskonfiguration mit nur einer Kapillarwellenmode, nämlich der mit der längsten Wellenlänge, angeregt sind. Verschiedene Wellenvektoren werden durch unterschiedlich lange Filme berücksichtigt.

Es werden zwei Gruppen zweidimensionaler Systeme unterschiedlicher Länge untersucht: Alle Filme haben die Breite  $\Delta = 0.75R_e$ . Die eine Gruppe Filme wird von  $\chi N = 3$  auf  $\chi N = 15$

gequencht, wobei die Wandwechselwirkung  $\Lambda N = 0.75$  gesetzt wird. Die anderen Systeme werden einem Quench von  $\chi N = 6$  auf  $\chi N = 15$  ausgesetzt, während die Wandwechselwirkung mit  $\Lambda N = 1.5$  konstant gehalten wird. Damit sich die Lage der Grenzfläche zumindest zur Zeit  $t = 0$  durch eine Kosinusfunktion beschreiben lässt, wird eine relativ kleine anfängliche Amplitude der Mode, nämlich  $u_1 = 0.007R_e$ , gewählt. Die Rechnungen wurden mit Hilfe der EPD-Methode ohne Fluktuationen mit  $22 \times 2$  Basisfunktionen durchgeführt. Das zeitliche Wachstum der Kapillarwellenmoden und die daraus resultierende Relaxationsrate für die jeweilige Gruppe Systeme sind in den Abbildungen 4.39 und 4.40 gezeigt. Um diese Ergebnisse zu erhalten, wurde zuerst die Lage der Grenzfläche im System zu verschiedenen Zeiten bestimmt. Anschließend wurde ein Fit der Form  $u(y) = u_1 \sqrt{2} \cos(2\pi y/L_y)$  an diese Grenzflächenlage durchgeführt, der gerade die Amplitude  $u_1$  der Mode mit dem Wellenvektor  $q_y = 2\pi/L_y$  liefert.

Da von einem kleineren  $\chi N$ -Wert zu einem größeren gequencht wird, muss anfänglich das Profil senkrecht zu den Wänden steiler werden. Für den Quench von  $\chi N = 3$  mit schwächerer Wandwechselwirkung dauert dieser Vorgang ca.  $3 \times 10^5$  MCS. Beim anderen Quench von  $\chi N = 6$  und doppelt so großer Wandwechselwirkung werden zur Ausbildung des Gleichgewichtsprofils senkrecht zur Wand ca.  $2 \times 10^5$  MCS benötigt. Erst wenn das Gleichgewichtsprofil für den oberen  $\chi N$ -Wert erreicht ist, kann die Beschreibung des Systems durch Kapillarwellen gültig sein. Die anfängliche Veränderung des Profils senkrecht zu den Wänden bewirkt, dass die Moden zuerst reduziert werden. Anschließend kommt man in einen Zeitbereich, in dem man ein deutlich exponentielles Wachstum der Kapillarwellenmoden beobachtet. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.39a) bzw. 4.40a) sind Ergebnisse eines exponentiellen Fits an die Kurven, die das Wachstum der Moden mit der Zeit darstellen. Dieses exponentielle Verhalten lässt es nun zu, die entsprechende Relaxationsrate als Funktion des Wellenvektors aufzutragen, die in den Abbildungen 4.39b) und 4.40b) gezeigt ist. Wie erwartet, gibt es einen Nulldurchgang der Raten bei  $q_c$ . Für den Quench  $\chi N = 6 \rightarrow 15$  liefert die Rate einen kritischen Wellenvektor  $q_c \approx 0.56/R_e$ . Der andere Quench  $\chi N = 3 \rightarrow 15$  mit schwächerer Wandwechselwirkung liefert den Wert  $q_c \approx 1.01/R_e$ . Dieser Wert ist deutlich größer als der für die starke Wandwechselwirkung. In Abschnitt 4.4.2 war bereits argumentiert worden, warum man bei schwächerer Wandwechselwirkung einen größeren kritischen Wellenvektor  $q_c$  erwartet.

Für beide Quenche beobachtet man im betrachteten Wellenvektorintervall kein Maximum der Relaxationsrate, stattdessen findet man eine kontinuierliche Reduktion der Relaxationsrate mit steigendem Wellenvektor. Bei einem konstanten kinetischen Koeffizienten hätte man ein Maximum bei  $q_m = q_c/\sqrt{2}$  erwartet. Auffällig ist auch für den Verlauf der Relaxationsraten, dass man im betrachteten Wellenvektorbereich ein ausgeprägtes  $q_y^2$ -Verhalten vorfindet, was durch die Geraden in den kleinen Schaubildern der Abbildungen 4.39b) und 4.40b) deutlich wird. Betrachtet man Gleichung (4.69) für die Relaxationsrate bedeutet dies für den kinetischen Faktor, dass er ein Verhalten proportional zu  $1/q_y^2$  aufweist, wie gezeigt werden wird.

Ziel ist es nun aus dem bekannten kinetischen Koeffizienten für die Propagation der Dichten den entsprechenden kinetischen Koeffizienten für die Kapillarwellenmoden abzuleiten, um dieses Ergebnis mit den EPD-Ergebnissen zu vergleichen. Ausgangspunkte hierfür sind einerseits Diffusionsgleichung (1.78) für die Dichten und die freie Energie des Systems, wobei angenommen wird, dass das System durch den Kapillarwellenausdruck von Gleichung (4.66) vollständig

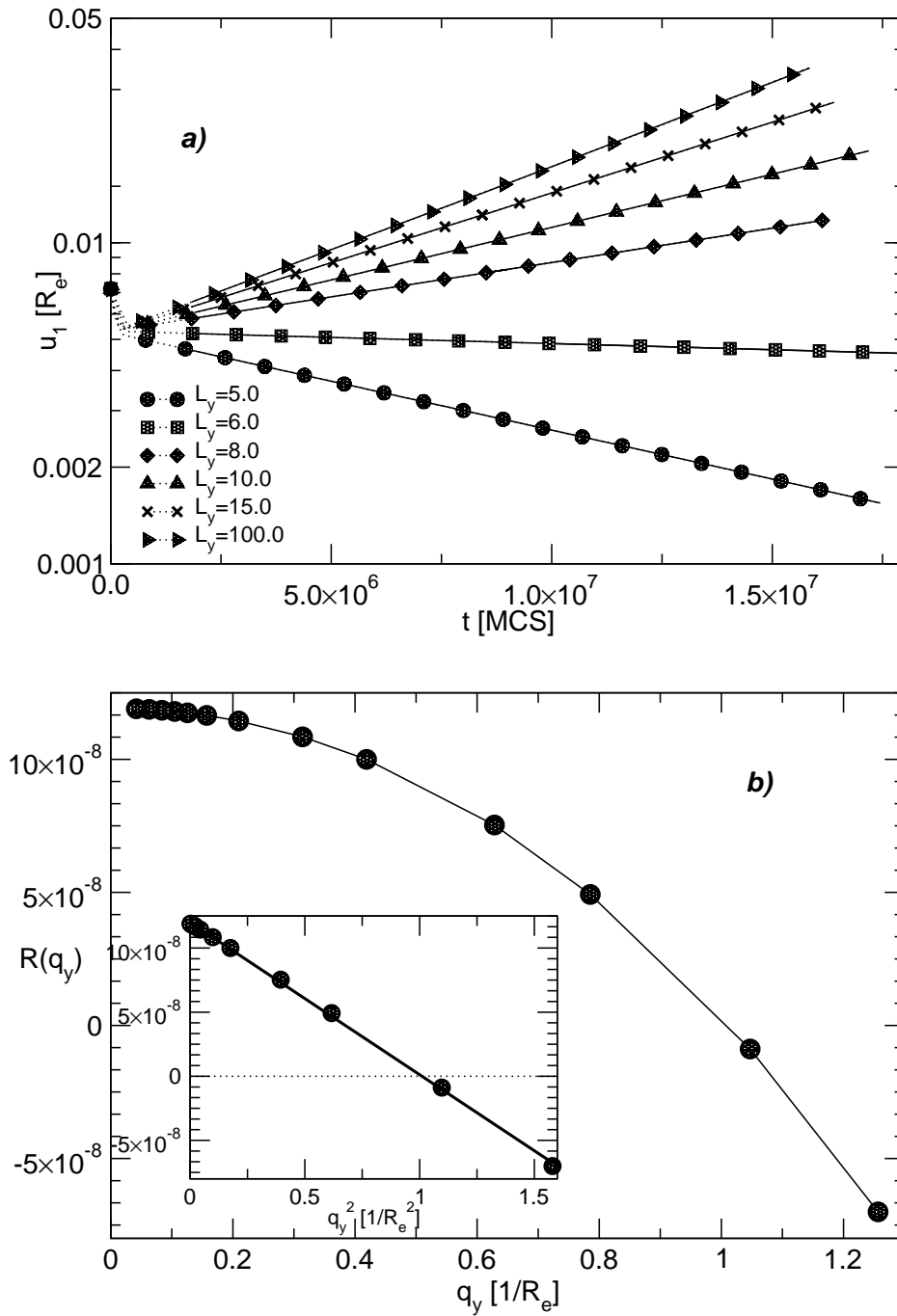


Abbildung 4.39: a) zeigt das Wachstum der angeregten Kapillarwellenmode  $u_1$  in Systemen mit der angegebenen Länge (in  $R_e$ ) als Funktion der Zeit. Es gilt  $\chi N = 3 \rightarrow 15$  und  $\Lambda N = 0.75$ . In b) wird die entsprechende Relaxationsrate  $R(q_y)$  als Funktion des Wellenvektors  $q_y = 2\pi/L_y$  aufgezeigt. Im kleinen Schaubild ist  $R(q_y)$  als Funktion von  $q_y^2$  dargestellt.

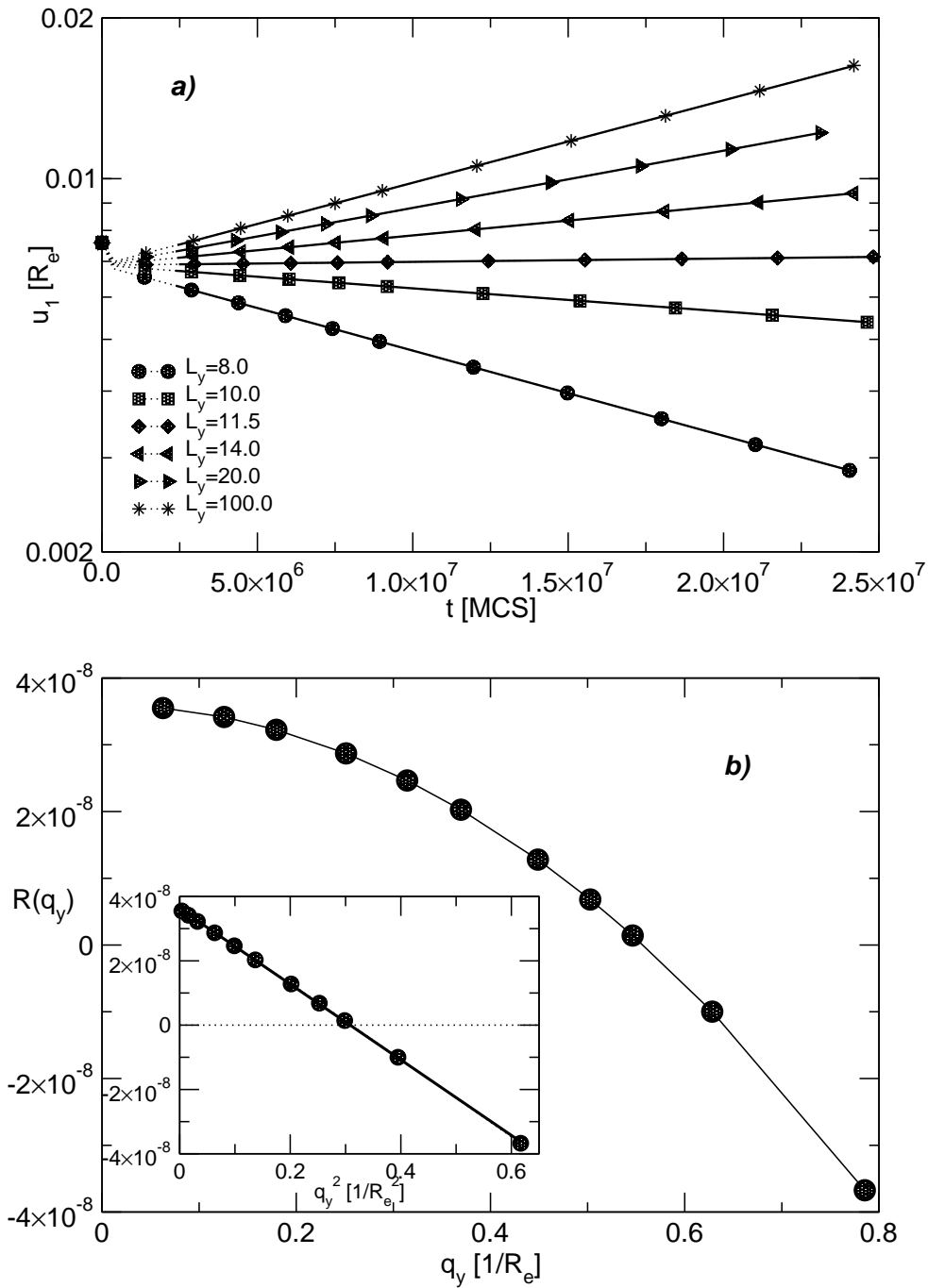


Abbildung 4.40: Entsprechende Schaubilder zu Abbildung 4.39 für den Quench von  $\chi N = 6$  nach  $\chi N = 15$  mit einer Wandwechselwirkung von  $\Delta N = 1.5$ . a) zeigt das Wachstum der Kapillarwellenmoden  $u_1$  als Funktion der Zeit; b) die entsprechende Relaxationsrate als Funktion von  $q_y = 2\pi/L_y$  bzw.  $q_y^2$  im kleinen Schaubild.

beschrieben wird. Da die Grenzfläche in der Mitte des Filmes sehr steil ist, darf die Beziehung

$$u(y) = \int_0^\Delta dx \phi_A(x, y) - \bar{\phi}_A \Delta = \Delta [\bar{\phi}_{\perp, A}(y) - \bar{\phi}_A] \quad (4.70)$$

verwendet werden. Die folgende Betrachtung berücksichtigt nur zweidimensionale Systeme. Um nun  $\partial u(y)/\partial t$  aus  $\partial \phi_A(x, y)/\partial t$  zu gewinnen, muss  $\partial \phi_A(x, y)/\partial t$  über die  $x$ -Richtung integriert werden. Mit Gleichung (1.78) gilt:

$$\begin{aligned} \int_0^\Delta \frac{\partial \phi_A(x, y)}{\partial t} dx &= \int_0^\Delta dx \frac{\partial}{\partial x} \int_V dx' dy' \Lambda(x - x'; y - y') \frac{\partial}{\partial x'} \mu(x', y') + \\ &\int_0^\Delta dx \frac{\partial}{\partial y} \int_V dx' dy' \Lambda(x - x'; y - y') \frac{\partial}{\partial y'} \mu(x', y') \end{aligned} \quad (4.71)$$

Der erste Summand auf der rechten Seite dieser Gleichung kann direkt integriert werden. Da sich das betrachtete System senkrecht zu den Wänden annähernd im Gleichgewicht befindet und an den Wänden keine Änderungen der Dichte möglich sind, fällt dieser erste Summand aus der weiteren Betrachtung heraus. Übrig bleibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(y)}{\partial t} &= \frac{1}{\phi_A(x = \Delta) - \phi_A(x = 0)} \int_0^\Delta dx \frac{\partial \phi_A(x, y)}{\partial t} = \\ &\frac{1}{\phi_A(x = \Delta) - \phi_A(x = 0)} \int_0^\Delta dx \frac{\partial}{\partial y} \int_V dx' dy' \Lambda(x - x'; y - y') \frac{\partial}{\partial y'} \mu(x', y') \end{aligned} \quad (4.72)$$

Der Vorfaktor folgt aus der Kettenregel und gibt die Differenz der Dichten an den Wänden an. Im Folgenden wird dieser Vorfaktor mit  $\kappa$  abgekürzt. Nun benötigt man einen Ausdruck für das chemische Potential, der sich aus der freien Energie der Kapillarwellen herleiten lässt. Verwendet man Näherung (4.70) in Gleichung (4.66), erhält man folgende freie Energie  $f_{\text{Kap}}(\phi_A)$  pro Fläche als Funktion der Dichte:

$$f_{\text{Kap}}(\phi_A) = \frac{\Delta^2}{2} \left\{ \sigma \left[ \frac{\partial \bar{\phi}_{\perp, A}(y)}{\partial y} \right]^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \bar{\phi}_{\perp, A}^2(y) \right\} + \text{const.} \quad (4.73)$$

Dabei ist zu bemerken, dass es in dieser freien Energie keine  $x$ -Abhängigkeit geben kann, sondern nur noch eine Abhängigkeit von der senkrecht zu den Wänden gemittelten Dichte  $\bar{\phi}_{\perp, A}(y)$ . Das chemische Potential hat folglich auch nur eine  $y$ -Abhängigkeit:

$$\mu(y) = \frac{\delta F}{\delta \phi_A} = \Delta^2 \left\{ \sigma \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \right\} \bar{\phi}_{\perp, A}(y) \quad (4.74)$$

Setzt man dieses chemische Potential in Gleichung (4.72) ein, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(y)}{\partial t} &= \kappa \int_0^\Delta dx \frac{\partial \phi_A(x, y)}{\partial t} = \\ &\kappa \Delta^2 \int_0^\Delta dx \int_0^\Delta dx' \frac{\partial}{\partial y} \int_0^{L_y} dy' \Lambda(x - x'; y - y') \frac{\partial}{\partial y'} \left\{ \sigma \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \Big|_{u=0} \right\} \bar{\phi}_{\perp, A}(y') \end{aligned} \quad (4.75)$$

Vergleicht man diese Gleichung mit Gleichung (4.67), lässt sich der kinetische Koeffizient für die Kapillarwellenmoden ablesen:

$$\Lambda_u(y-y') = \kappa \int_0^\Delta dx \int_0^\Delta dx' \Lambda(x-x'; y-y') \quad (4.76)$$

Der Onsager–Koeffizient der Kapillarwellenmoden entspricht also dem der Dichten, wobei über die  $x$ –Richtung gemittelt werden muss.

Die kollektive Dynamik der EPD–Methode entspricht der von Rouse’schen Ketten. Propagiert man die Dichten in der Zeit, gilt folgender Onsager–Koeffizient:

$$\Lambda(x-x'; y-y') = DN\phi_A(x,y)\phi_B(x,y)P(x-x'; y-y') \quad (4.77)$$

$D$  ist die Diffusionskonstante,  $P(x-x'; y-y')$  die Paarkorrelationsfunktion, die durch Gleichung (1.17) definiert ist. Senkrecht zu den Wänden liefert das Produkt  $\phi_A(x,y)\phi_B(x,y)$  nur in unmittelbarer Umgebung zur Grenzfläche einen von Null verschiedenen Beitrag, so dass man bei der Integration von  $\Lambda$  über  $x$  nur diesen Bereich berücksichtigen muss. Näherungsweise gilt:

$$\Lambda_u(y-y') \approx \kappa \frac{1}{4} 0.76 \int_{(\Delta-w)/2}^{(\Delta+w)/2} dx \int_0^\Delta dx' \Lambda(x-x'; y-y') \quad (4.78)$$

$w$  ist die Grenzflächenbreite. Um eine quantitative Abschätzung für  $\Lambda_u(q_y)$  zu erhalten, geht man nun davon aus, dass die Paarkorrelationsfunktion in guter Näherung mit der des homogenen Systems übereinstimmt. Für die Fourier–transformierte Paarkorrelationsfunktion, d.h. für den Strukturfaktor  $S(q)$  gilt nach der RPA, siehe Gleichung (1.20):

$$S(q)/N = \frac{2}{q^4 R_g^4} [\exp(-q^2 R_g^2) - 1 + q^2 R_g^2] \quad (4.79)$$

Verwendet man diesen Strukturfaktor, um daraus  $\Lambda_u$  zu berechnen, erhält man:

$$\Lambda_u(q_y) = DN\kappa \frac{w\Delta}{4} 0.76 \frac{2}{q_y^4 R_g^4} [\exp(-q_y^2 R_g^2) - 1 + q_y^2 R_g^2] \quad (4.80)$$

In Abbildung 4.41 ist der mit Hilfe von Beziehung (4.69) berechnete kinetische Koeffizient für die zwei betrachteten Quenches als Funktion von  $q_y$  bzw. im kleinen Schaubild als Funktion von  $1/q_y^2$  dargestellt. Die Grenzflächenspannung wurde mit  $\sigma = \rho R_e / N(\sqrt{\chi N / 6})$  berechnet und  $\partial^2 V / \partial u^2|_{u=0}$  wurde anschließend aus dem Nulldurchgang der Relaxationsrate, d.h. mit Hilfe von  $q_c$  ermittelt. Die Untersuchung der Grenzflächenbreite der Profile senkrecht zum Film ergab bei beiden betrachteten Gruppen Systeme eine Breite von  $w = 0.239 R_e$ , weshalb auch die kinetischen Koeffizienten in beiden Systemen gleich sein müssen. Aus dem hohen  $\chi N$ –Wert folgt außerdem, dass  $\kappa = 1$  gilt.

Offensichtlich liefert die EPD–Methode, die die kollektive Dynamik von Polymerketten, die der Rouse’schen Dynamik gehorchen, wiedergibt, in den betrachteten Filmen einen kinetischen Koeffizienten, der ein deutliches  $1/q_y^2$ –Verhalten aufweist. Dies steht im Widerspruch zum oben

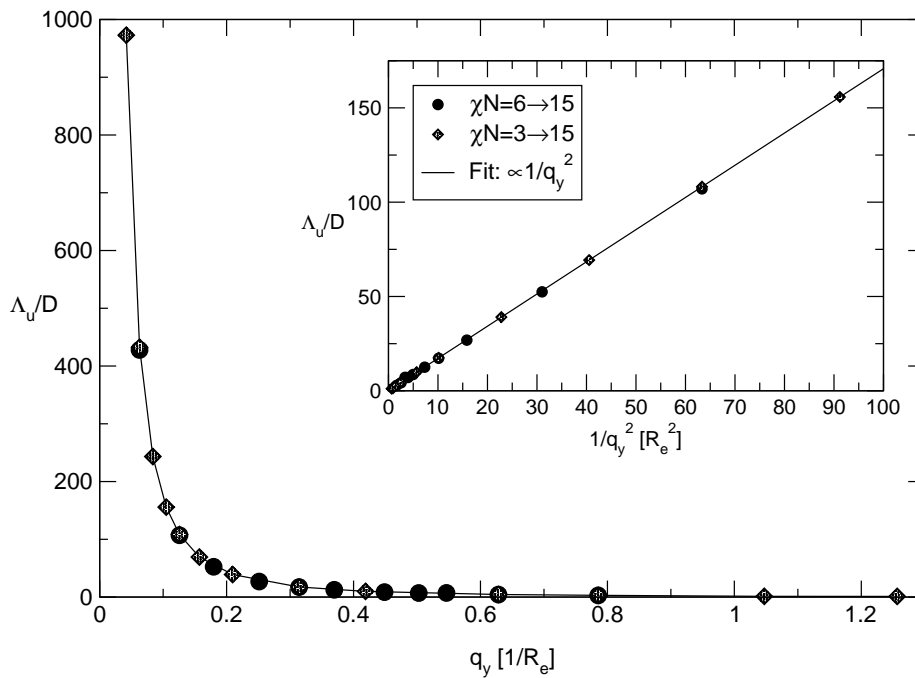


Abbildung 4.41: Kinetischer Koeffizient  $\Lambda_u$  als Funktion von  $q_y$  bzw.  $1/q_y^2$  im kleinen Schaubild. Die Symbole repräsentieren Ergebnisse der zwei betrachteten Quenche. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse des Fits an die Punkte mit  $\sim 1/q_y^2$ .

hergeleiteten erwarteten Ergebnis. Dabei ist aber zu bemerken, dass der oben verwendete Strukturfaktor nur für das homogene System gültig ist. Im betrachteten Gebiet nahe zur Grenzfläche ist das System sehr inhomogen, so dass der tatsächliche Strukturfaktor sicherlich eine andere Form annimmt. Dies kann die Mittelung senkrecht zum Film stark beeinflussen und somit das gefundene Verhalten des Onsager-Koeffizienten erklären. Leider ist nicht genau bekannt, wie die Paarkorrelationsfunktion in der Nähe der Grenzfläche aussieht, so dass keine qualitativen Vorhersagen möglich sind. Dennoch sei darauf hingewiesen, dass der Strukturfaktor für sehr große Wellenvektoren näherungsweise ein  $1/q^2$ -Verhalten aufweist. Da die wichtigste Längenskala senkrecht zum Film die Grenzflächenbreite ist, wären in der Umgebung der Grenzfläche die Moden mit diesem Verhalten die ausschlaggebenden. Scheinbar wird dieses Verhalten bei einer Mittelung auf die andere Raumrichtung ‚übertragen‘, auch wenn die Wellenvektoren parallel zum Film eigentlich zu klein sind, um im  $1/q^2$ -Regime des Strukturfaktors zu sein. In Gleichung (4.71) argumentierte man, dass der erste Term auf der rechten Seite keinen Einfluss auf das Wachstum der Kapillarwellenmoden hat. Läge ein konstanter kinetischer Faktor oder ein unendlich breiter Film vor, wäre dies sicherlich auch zutreffend. Im vorliegenden Fall handelt es sich aber sowohl um einen sehr dünnen Film als auch um einen nichtlokalen Onsager-Koeffizienten, so dass dieser Term möglicherweise einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag liefert, der das beobachtete Verhalten erklären könnte: Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (4.71) führt Fourier-transformiert zu einem Verhalten  $\sim q_x \Lambda(q) \mu(q)$ , der zweite Term  $\sim q_y^2 \Lambda(q) \mu(q)$ .



Gemäß Gleichung (4.68) erhält man für den ersten Term nach der Mittelung von  $\Lambda$  senkrecht zum Film einen kinetischen Koeffizienten für die Kapillarwellenmoden mit  $\Lambda_u(q) \sim \Lambda(q_y)/q_y^2$ . Geht man davon aus, dass die Paarkorrelationsfunktion für die verschiedenen betrachteten Werte  $q_y$  nahezu konstant ist, entspricht dies genau dem beobachteten Verhalten.

Schließlich sind die gewonnenen Ergebnisse ein weiterer Hinweis, dass die EPD-Methode zur Beschreibung Rouse'scher Dynamik der DSCFT-Methode überlegen ist. In der DSCFT ist es zur Propagation der Dichte notwendig die Paarkorrelationsfunktion explizit anzugeben. Dies ist für ein System mit steilen Grenzflächen praktisch nicht möglich, so dass der Anwendungsbereich der DSCFT-Methode zur Beschreibung Rouse'scher Dynamik stark eingeschränkt ist. Die EPD-Methode benötigt zwar bei der Erklärung, warum sich bei Propagation der Felder eine kollektive Rouse'sche Dynamik ergibt, auch eine Näherung,  $\nabla_{\mathbf{r}} P(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \approx -\nabla_{\mathbf{r}'} P(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ , die aber auch in Systemen mit Grenzflächen näherungsweise erfüllt ist.

### Mehrere angeregte Kapillarwellen

Nachdem im letzten Abschnitt das Verhalten der Kapillarwellenmoden für Systeme, die anfänglich nur eine angeregte Kapillarwellenmode haben, analysiert wurde, wird nun untersucht, inwiefern dieses Verhalten auch in Systemen, die schon von Anfang an mehrere angeregte Kapillarwellenmoden aufweisen, gültig ist. Sollte es experimentell möglich sein, das Wachstum der Kapillarwellenmoden zu beobachten, sind diese Systeme sicherlich realistischer als die im letzten Abschnitt betrachteten. In Abbildung 4.42 und 4.43 ist das Wachstum der in einem System zu Anfang angeregten Moden  $u_q$  als Funktion der Zeit durch die dicken Linien mit den ausgefüllten, großen Symbolen dargestellt.

Für beide Abbildungen gilt  $\Delta = 0.75R_e$  und  $L_y = 50R_e$ . Die Rechnungen wurden mit  $22 \times 7$  Basisfunktionen durchgeführt, wobei die Anfangskonfiguration sechs angeregte Kapillarwellenmoden hat. Abbildung 4.42 ist gültig für einen Quench von  $\chi N = 3$  nach  $\chi N = 15$  mit  $\Lambda N = 0.75$ , Abbildung 4.43 von  $\chi N = 6$  nach  $\chi N = 15$  mit  $\Lambda N = 1.5$ .

Die Startamplituden  $u_q$  der anfänglich angeregten Kapillarwellenmoden werden folgendermaßen bestimmt: Wie in Gleichung (4.66) gezeigt, ist die freie Energie jeder einzelnen Kapillarwellenmode näherungsweise proportional zu  $u_q^2$ . Dadurch ist der Boltzmann-Faktor jeder einzelnen Mode in  $u_q$  Gauß-verteilt. Daher wird die anfängliche Mode mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators, der Gauß-verteilte Zahlen liefert, erzeugt. Für die Standardabweichungen  $\sigma_u(q_y)$  der  $u_q$  gilt, siehe Gleichung (4.12):

$$\sigma_u(q_y) = \left\{ L_y L_z \left[ \sigma q_y^2 + \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \right|_{u=0} \right] \right\}^{-1/2} \quad (4.81)$$

Diese Standardabweichungen hängen auch von der Anzahl Monomere im System ab. Für die Erzeugung der Anfangskonfiguration wurden 2 407 500 Teilchen beim Quench  $\chi N = 3 \rightarrow 15$  und 601 875 Teilchen bei  $\chi N = 6 \rightarrow 15$  angenommen. Wollte man diese Systeme mit Hilfe des Bondfluktuationsmodells simulieren, hätten die Systeme mit  $\rho = 1/16$  in der dritten Raumrichtung die Länge  $L_z = 200R_e$  bzw.  $L_z = 50R_e$ . Obwohl eine relativ hohe Anzahl Teilchen gewählt wurde, damit die Standardabweichungen möglichst klein sind, so zeigt sich doch, dass die Amplituden der

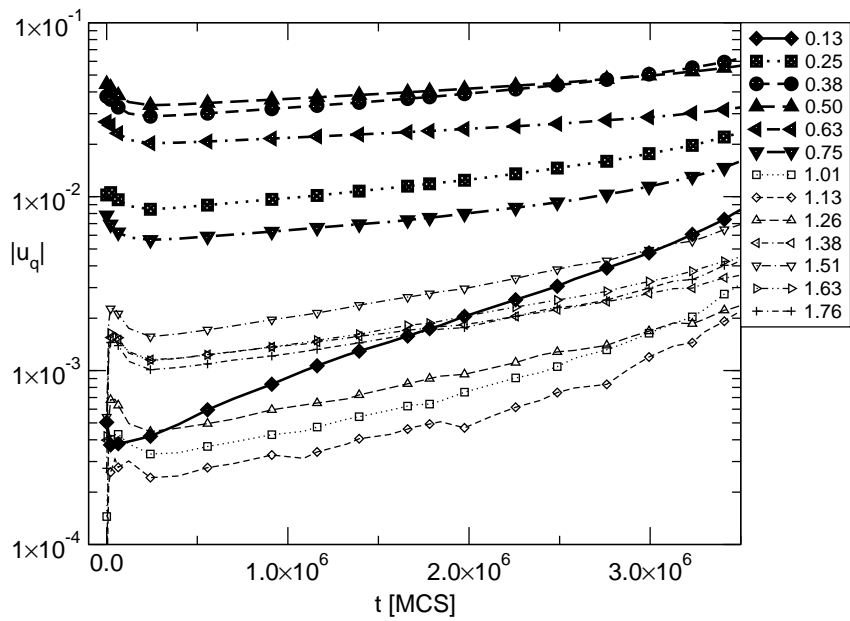


Abbildung 4.42: Zeitliches Wachstum der Moden  $u_q$  für ein System mit den Parametern:  $\Delta = 0.75R_e$ ;  $L_y = 50R_e$ ;  $\Lambda N = 0.75$ ;  $\chi N = 3 \rightarrow 15$ . Die angegebenen Wellenvektoren sind in Einheiten von  $1/R_e$  zu verstehen. Die sechs dicken Linien zeigen das Wachstum der anfänglich angeregten Moden, die dünnen Linien das Anwachsen zusätzlich angeregter Moden.

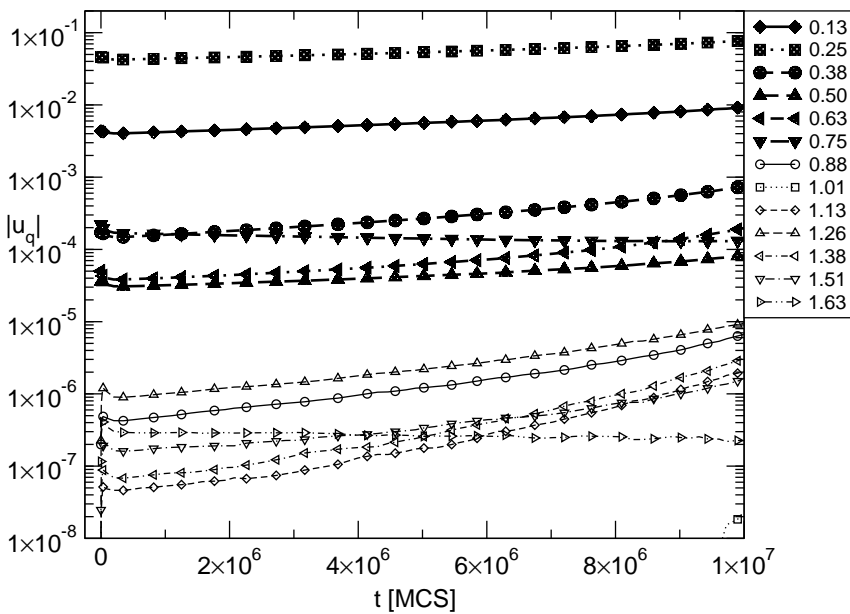


Abbildung 4.43: Analoges Schaubild zu Abbildung 4.42 jedoch für den Quench  $\chi N = 6 \rightarrow 15$  bei  $\Lambda N = 1.5$ .

Moden zur Zeit  $t = 0$  größer sind als der im letzten Abschnitt festgelegte Wert,  $u_1 = 0.007R_e$ . Da außerdem mehrere Moden angeregt sind, die aufaddiert  $u(y)$  bilden, ist es schon zu sehr frühen Zeiten möglich, dass man so große Abweichungen der Grenzflächenlage von der Mitte vorfindet, dass die Beschreibung des Systems mittels der freien Energie für Kapillarwellen von Gleichung (4.66) fragwürdig ist.

Der zeitliche Verlauf der  $u_q(t)$  ist anfänglich vergleichbar mit denen im letzten Abschnitt: Während das Profil senkrecht zum Film seine Gleichgewichtsform für  $\chi N = 15$  einstellt, werden die angeregten Dichtemoden reduziert. Sobald sich senkrecht zum Film ein Gleichgewicht eingestellt hat, wachsen bzw. reduzieren sich die anfänglich angeregten Moden. Untersucht man anhand der im letzten Abschnitt gewonnenen Werte für  $q_c$ , welche Moden welches Verhalten aufweisen sollten, so stellt man fest, dass Moden mit  $q < q_c$  tatsächlich anwachsen, die einzige angeregte Mode mit  $q > q_c$  – die Mode mit dem größten Wellenvektor im System, das von  $\chi N = 6$  aus gequenchet wird – gedämpft wird. Versucht man allerdings das Verhalten des Wachstums dieser Moden zu analysieren, zeigt sich, dass man kein exponentielles Wachstum vorfindet. Somit ist es auch nicht möglich eine Relaxationsrate für diesen Prozess abzuleiten. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Moden nicht unabhängig voneinander anwachsen sondern miteinander wechselwirken und höhere Moden anregen. Bei der Bestimmung der Parameter zur Untersuchung der Phasentrennung im antisymmetrischen Film hatte man anhand von Abbildung 4.22 gesehen,

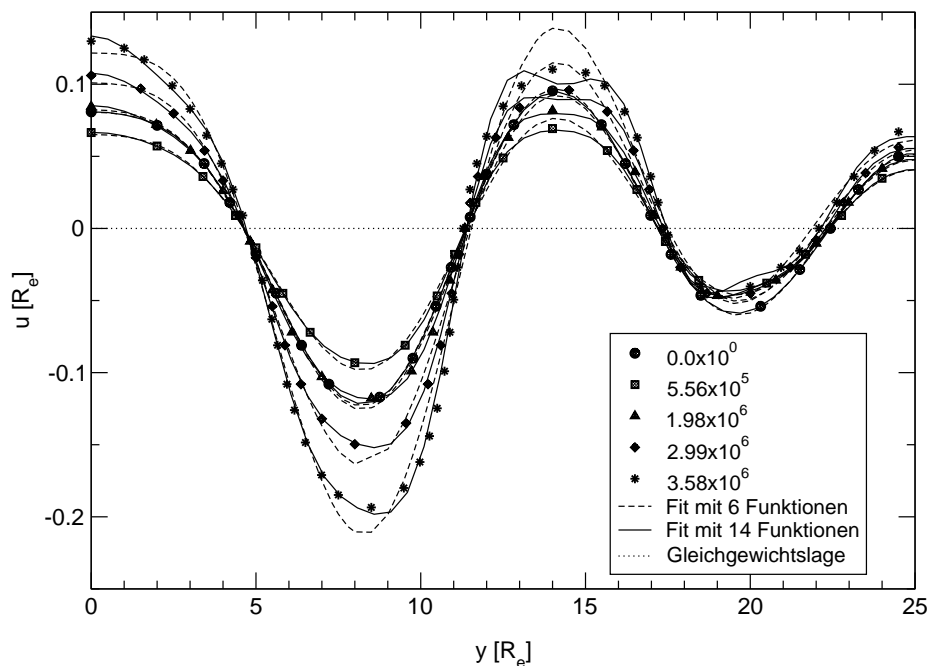


Abbildung 4.44: Entwicklung der Grenzflächenlage  $u$  als Funktion von  $y$  für das System mit  $\chi N = 3 \rightarrow 15$  und  $\Lambda N = 0.75$ . Symbole repräsentieren EPD-Ergebnisse zu den angegebenen Zeiten, gestrichelte Kurven Fits mit sechs Fourier-Funktionen, durchgezogene Linien Fits mit 14 Fourier-Funktionen an die Rechenergebnisse.

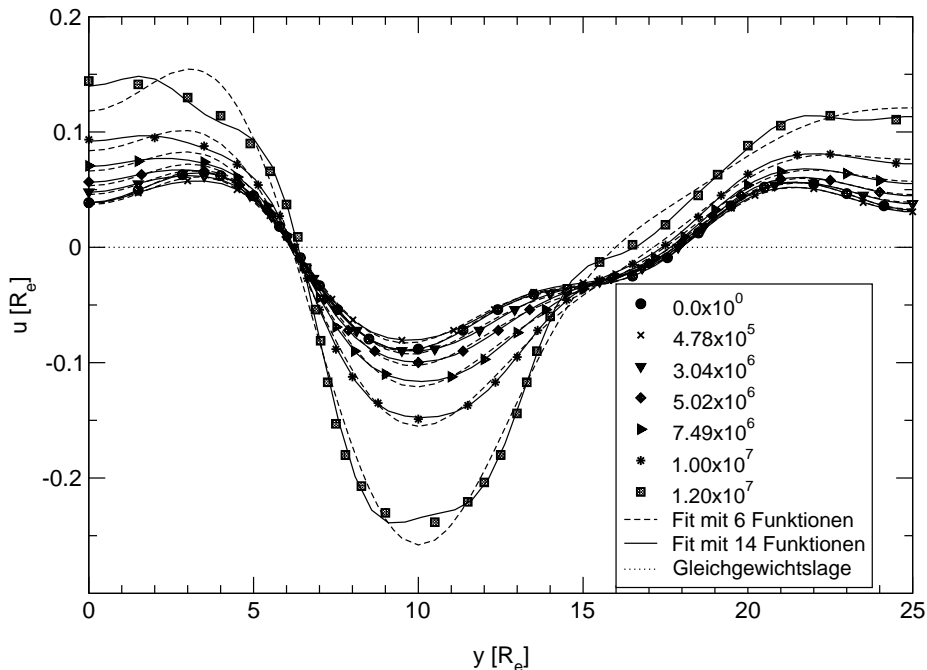


Abbildung 4.45: Analoges Schaubild zu Abbildung 4.44 für das System, das von  $\chi N = 6$  nach  $\chi N = 15$  gequench wird.

dass schon bei relativ kleinen Abweichungen der Grenzflächenlage von der Mitte höhere Moden angeregt werden, um die Energie zu minimieren. In Abbildungen 4.44 und 4.45 wird gezeigt, dass beim Anwachsen der anfänglich angeregten Kapillarwellenmoden ebenso weitere Moden angeregt werden. Die Symbole zeigen die aus der EPD-Methode bestimmten Lagen der Grenzfläche zu den verschiedenen angegebenen Zeiten an. Die gestrichelten Linien sind das Ergebnis der Fits mit sechs Basisfunktionen; die durchgezogenen Linien stammen aus Fits mit 14 Moden. Man erkennt deutlich, dass sechs Moden zur Beschreibung des Systems bis zu einer Zeit von ca.  $2 \times 10^6$  MCS für den Quench von  $\chi N = 3$  bzw.  $7 \times 10^6$  MCS für den anderen betrachteten Quench ausreichen. Dennoch folgen auch in diesem Zeitintervall die Moden keinem exponentiellen Wachstum. Zu späteren Zeiten zeigt sich, dass höhere Moden zur korrekten Beschreibung von  $u(y)$  mittels einer Fourier-Reihe notwendig sind.

Nun soll analysiert werden, wann diese Moden angeregt werden. In Abbildungen 4.42 und 4.43 repräsentieren die dünnen Linien mit nicht ausgefüllten Symbolen den zeitlichen Verlauf der höheren Moden, die man aus einem Fit an die Grenzflächenlage mit 14 Basisfunktionen gewinnt. Offensichtlich werden diese Moden ganz zu Anfang, als das Profil senkrecht zum Film beginnt, seine Gleichgewichtsform anzunehmen, angeregt. Die Werte sind jedoch so klein, dass man sie in der Funktion  $u(y)$  nahezu vernachlässigen kann. Während das Profil immer steiler wird, nehmen diese höheren Moden ab, so wie man es auch bei den zu Anfang angeregten sechs Moden beobachtet. Dabei fällt aber auf, dass die Reduktion der neuen Moden zu den anderen Moden zeitversetzt stattfindet, wie wenn die großen Moden die kleinen ‚hinterherziehen‘ würden. An-

schließlich nimmt die Mehrzahl der neu angeregten Moden mit der Zeit zu, wobei sie gemäß dem im letzten Abschnitt bestimmten  $q_c$  eigentlich gedämpft werden müssten. Wieder scheinen die Moden mit der größeren Amplitude, die höheren Moden ‚mitzureißen‘. Sobald die höheren Moden eine gewisse Größe erreicht haben, müssen sie auch in  $u(y)$  sichtbar werden. Dies ist der Grund, warum in Abbildungen 4.44 und 4.45 zu späteren Zeiten keine zufriedenstellende Übereinstimmung der tatsächlichen Grenzflächenlage mit den Ergebnissen der Fits mit sechs Basisfunktionen möglich ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Wachstum der Kapillarwellenmoden in normalen Systemen nicht durch eine lineare Theorie, in der ein exponentielles Wachstum der Kapillarwellenmoden vorhergesagt wird, beschrieben werden kann. Nur wenn die Amplituden der Moden so klein sind, dass eine Wechselwirkung zwischen ihnen ausgeschlossen werden kann, wie in den im letzten Abschnitt gezeigten Systemen, findet man tatsächlich ein exponentielles Wachstum der Kapillarwellenmoden. Um Vorhersagen über das erwartete Verhalten zu machen, muss man sich genau überlegen, ob die Temperatur vor einem Quench ausreichend gering ist, d.h. die mittlere Amplitude der Kapillarwellenfluktuationen genügend klein ist, dass ein exponentielles Verhalten der Kapillarwellenmoden überhaupt auftreten kann.



# Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, mit SCFT als Ausgangspunkt ein Verfahren zu entwickeln und anzuwenden, mit dem dynamische Eigenschaften von Polymermischungen vorhergesagt werden können. Diese Methoden werden verwendet, um verschiedene Systeme zu untersuchen. Dies ist spinodale Entmischung im Bulk, Bildung von Anreicherungsschichten in dünnen Polymerfilmen an den zwei Wänden, die das System abgrenzen und beide die gleiche Sorte Polymere bevorzugen, und Phasentrennung in Polymerfilmen zwischen antisymmetrischen Wänden, d.h. zwischen Wänden, die jeweils eine andere Sorte Teilchen bevorzugen. Für die meisten Systeme wird ein quantitativer Vergleich mit Monte Carlo Simulationen, die das BFM verwenden, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Punkten zusammengefasst:

- Ausgehend von der Beschreibung von Polymermischungen mittels SCFT ist es gelungen, zwei effiziente Methoden zur Beschreibung der Dynamik in diesen Systemen zu entwickeln. Ausgangspunkt für die *DSCFT* ist ein Ausdruck für die freie Energie in der SCFT, der nur noch die Dichten als Funktion der effektiven äußeren Felder enthält. Daraus lässt sich das chemische Potential berechnen, das entscheidend ist zur Verwendung der üblichen Diffusionsgleichung. Es wird sowohl lokale Dynamik als auch Rouse'sche Dynamik für ein annähernd homogenes System verwendet.

Die *EPD*-Methode bedient sich einer Beschreibung des Systems nur mittels der effektiven äußeren Felder. Für das äußere Feld, das an die Zusammensetzung der Mischung koppelt, muss eine Modell B Dynamik gelten, wobei gezeigt werden kann, dass ein konstanter kinetischer Faktor näherungsweise zu Rouse'scher Dynamik führt. Die Rouse'sche Dynamik in den Dichten wird also durch eine Propagation der Felder in der Zeit realisiert. Weiter ist es gelungen, die Fluktuationen der Felder in dieser Methode mit den entsprechenden Dichtefluktuationen in Zusammenhang zu stellen, so dass Ergebnisse von *EPD*-Berechnungen mit Fluktuationen richtig interpretiert werden können.

Beide Methoden können durch eine Fourier-Entwicklung aller räumlich abhängiger Variablen effektiv numerisch umgesetzt werden. Dabei stellt sich heraus, dass die *EPD*-Methode der *DSCFT* nicht nur wegen der kollektiven Dynamik vorzuziehen ist, sondern auch eine massive Zeitersparnis mit sich bringt und einen geringeren Speicherbedarf hat.

- Diese Methoden werden verwendet, um spinodale Entmischung im Bulk zu untersuchen. Wie durch die linearisierte Theorie zur spinodalen Entmischung vorhergesagt, wird bei beiden Methoden ein exponentielles Wachstum der Dichtemoden gefunden. Die daraus berechneten Relaxationsraten zeigen zum einen, dass die Ergebnisse der *EPD*-Methode und

der DSCFT-Methode mit Rouse'scher Dynamik nahezu identisch sind, was die Gültigkeit der EPD-Methode gewährleistet. Zum Anderen zeigt der Vergleich der Relaxationsrate für die lokale Dynamik mit der für die Rouse'sche Dynamik, dass die Unterschiede von ähnlicher Größenordnung sind wie die Unterschiede zwischen den Relaxationsraten der linearen Theorie im Grenzfall starker und schwacher Segregation. Das bedeutet aber, dass es nicht möglich ist zu unterscheiden, ob Diskrepanzen zwischen Ergebnissen von Cahn-Hilliard-Cook-Berechnungen und anderen Methoden von der unzureichenden thermodynamischen Beschreibung des Systems herrühren oder durch die falsche Modellierung der Dynamik verursacht werden. Um aus solchen Vergleichen Rückschlüsse auf die Gültigkeit der Modellierung der Dynamik zu gewinnen, benötigt man eine Theorie, bei der die freie Energie des Systems korrekt wiedergegeben ist. Da frühere Vergleiche von SCFT mit Simulationen [39, 48–50] im Gleichgewicht quantitative Übereinstimmungen gezeigt haben, ist SCFT als Ausgangspunkt zur Untersuchung des Einflusses der Einzelkettendynamik auf die kollektive Dynamik bestens geeignet.

- Ein quantitativer Vergleich der Monte Carlo Simulationsergebnisse mit den SCFT-Ergebnissen ist nur möglich, wenn die Parameter der einen Methode in die andere übertragen werden können. Es wird gezeigt, wie die Längen-, Zeit- und Temperaturskalen sowie die Zusammensetzung aufeinander abgebildet werden.

Die spinodale Entmischung liefert in den Simulationen ebenfalls ein exponentielles Wachstum der Dichtemoden, wenn auch das Zeitintervall, in dem es gefunden wird, gegenüber der SCFT deutlich eingeschränkt ist. Aus diesem Verhalten lässt sich die Relaxationsrate ableiten. Der Vergleich sowohl des globalen Strukturfaktors als auch dieser Relaxationsrate mit den SCFT-Berechnungen ohne Fluktuationen liefert für die Rouse'sche Dynamik eine nahezu quantitative Übereinstimmung für frühe spinodale Entmischung im Wellenvektorbereich positiver Relaxationsrate. Die verwendete Kettenlänge in den Simulationen lässt auch ein Rouse'sches Verhalten erwarten. Es zeigt sich, dass lokale Dynamik die Rate überschätzt und sich das Wachstum der Domänen auf einer kleineren Längenskala abspielt.

- Die zur Interpretation der Fluktuationen in der EPD-Methode hergeleitete Beziehung zwischen Dichte- und Feldfluktuationen kann durch die Untersuchung von Fluktuationen in einem homogenen System quantitativ bestätigt werden.

Die Untersuchung der spinodalen Entmischung liefert Hinweise, dass Fluktuationen im Bereich größerer Wellenvektoren und späteren Zeiten einen wesentlichen Einfluss haben, wie der Vergleich der Simulationsergebnisse mit den EPD-Berechnungen mit Fluktuationen bestätigt: Eine Dämpfung der Dichtemoden mit Wellenvektoren größer als  $q_c$  wird in beiden Methoden vollständig unterdrückt und das Zeitintervall, in dem man exponentielles Wachstum der Dichtemoden in der EPD-Methode antrifft, wird deutlich reduziert. Für kleinere Wellenvektoren wird die Relaxationsrate nur unmerklich durch Fluktuationen beeinflusst.

- DSCFT und EPD eignen sich auch zur Untersuchung von dünnen Polymerfilmen. Hierfür sind nur geringe formelle Änderungen notwendig. Nachdem im Bulk nur die Analyse



---

der spinodalen Entmischung im Wellenvektorraum die Unterschiede zwischen lokaler und Rouse'scher Dynamik offenbarte, erhofft man sich durch Einführung eines räumlichen Bezugspunktes, diesen Unterschied direkt an der Form der gebildeten Dichteprofile zu sehen. Dafür wird die Bildung von Anreicherungsschichten an den Wänden, die den Film abgrenzen, untersucht. Beide Wände bevorzugen energetisch die gleiche Spezies Polymere. Die Unterschiede in der Dynamik treten deutlich durch die verschiedenen Formen der Verarmungsschicht und die Geschwindigkeit, mit der die Dichte an den Wänden zunimmt, zu Tage. Auch die Abnahme der Dichte in der Mitte des Filmes wird durch die unterschiedliche Dynamik beeinflusst. Der Vergleich der Profile mit Resultaten aus den Monte Carlo Simulationen zeigt wie schon im Bulk eine bessere Übereinstimmung mit den durch die EPD-Methode gewonnenen Profilen.

- Systeme mit antisymmetrischen Wandwechselwirkungen haben in einem weiten Temperaturbereich eine stabile Phase, die eine Grenzfläche in der Mitte des Filmes parallel zu den Wänden ausbildet. Diese Grenzfläche unterliegt Kapillarwellenfluktuationen. Mit Hilfe der SCFT wird eine Methode vorgestellt, mit Hilfe derer Systeme mit wohl definierten angeregten Kapillarwellenmoden erzeugt und untersucht werden können. Diese Methode wird ausgenutzt, um den Einfluss der geometrischen Einschränkung und der Wandwechselwirkung auf die Grenzflächenspannung zu untersuchen. Dabei muss man unterscheiden, wie sich das Dichteprofil als Funktion der Filmdicke verhält. Zwei Szenarien werden beobachtet: Bei schwacher Wandwechselwirkung und einem großen Flory-Huggins-Parameter wird das Profil bei Reduktion der Filmdicke an den Rändern einfach ‚abgeschnitten‘, das Profil wird nur unwesentlich steiler. Dies bewirkt eine Reduktion der Grenzflächenspannung, da ein Teil des Gebietes, das zur Grenzflächenspannung beitragen müsste, nicht vorhanden ist. Untersucht man allerdings Systeme mit stärkerer Wandwechselwirkung und geringerem  $\chi N$ -Wert, findet man bei Reduktion der Filmdicke einen Anstieg der Grenzflächenspannung. Die Dichteprofile zeigen nun bei kleinerer Filmdicke ein immer steileres Profil, das den Anstieg der Energie der Grenzfläche erklärt. Für diesen Fall werden die Parameter vergleichbar mit denen in Monte Carlo Simulationen [39] gewählt. In diesen Simulationen wurde ebenso ein Anstieg der Grenzflächenspannung bei Reduktion der Filmdicke beobachtet.
  
- Dynamisch bieten sich Filme mit antisymmetrischen Wänden zur Untersuchung des Ablaufs des Phasenübergangs von einer homogenen Mischung zur lokalisierten Phase, bei der die Grenzflächen senkrecht zu den Wänden anzutreffen sind, an. Es wird die EPD-Methode ohne Fluktuationen für zwei Systeme, die sich nur in der Stärke der Wandwechselwirkung unterscheiden, angewendet. Dabei wird festgestellt, dass die Stärke der Wandwechselwirkung einen wesentlichen Einfluss auf das Phasenverhalten hat. Mit stärkerer Wandwechselwirkung beobachtet man über den größten Teil des Films anfänglich eine Anreicherung der jeweils bevorzugten Sorte Polymere an den Wänden. Erst danach findet sehr langsam ein Lokalisierungs-Delokalisierungsübergang statt, der das System schließlich ins Gleichgewicht bringt. Nur wenn sich zufällig vor dem Quench ein Gebiet, das die nicht bevorzugte Sorte Polymere im Überschuss hat, sehr nahe an der Wand befindet,

kann es schon zu frühen Zeiten zur Bildung von Grenzflächen senkrecht zu den Wänden kommen. Ist die Wandwechselwirkung schwächer, ist das Gebiet, in dem man kurz nach dem Quench eine Grenzfläche in der Mitte des Filmes antrifft, wesentlich kleiner als bei stärkerer Wechselwirkung. Auch ein Gebiet, das die nicht bevorzugte Sorte im Überschuss hat, muss nicht so nahe an der Wand sein, um zur Bildung von Grenzflächen senkrecht zu den Wänden beizutragen. Der Phasenübergang läuft bei schwächerer Wandwechselwirkung insgesamt schneller ab.

Der anschauliche Vergleich der mit Hilfe der EPD erzeugten Resultate mit Simulationsergebnissen zeigt qualitativ ein ähnliches Verhalten, wobei aber zufällige Fluktuationen, die in der EPD-Methode vernachlässigt wurden, den Phasenübergang deutlich beeinflussen. Fluktuationen unterdrücken die Dämpfung von Kapillarwellenmoden, was insgesamt zu einer Beschleunigung des Übergangs beiträgt. Dies zeigt sich auch beim Vergleich der globalen Strukturfaktoren parallel zu den Wänden, mit dem die Zeit- und Längenskalen der lateralen Phasentrennung untersucht werden. Insbesondere für die stärkere Wechselwirkung wächst der Strukturfaktor in den Simulationen schneller an und die domierenden Längenskalen sind kleiner als für die EPD-Berechnungen. Für das schwächere Feld ist die laterale Aufspaltung in der EPD-Methode schneller als in den Simulationen; die Längenskalen sind vergleichbar. In allen Fällen beobachtet man, dass es bei der lateralen Phasentrennung keine zeitlich konstante Längenskala gibt, wobei ein qualitatives Argument für die anfänglich kleinste Längenskala gegeben wird.

- Schließlich wird das zeitliche Wachstum von Kapillarwellenmoden mittels der EPD-Methode untersucht. Damit Wechselwirkungen der Moden untereinander ausgeschlossen werden können, werden zuerst nur Systeme mit einer schwach angeregten Kapillarwellenmode analysiert. Abhängig vom Wellenvektor zeigen die Moden nach einem Quench ein unterschiedliches exponentielles Verhalten, aus dem eine Relaxationsrate als Funktion des Wellenvektors abgeleitet wird. Im untersuchten Bereich wird ein deutliches  $q^2$ -Verhalten beobachtet. Mit Hilfe eines Ausdruckes für die Energie von Kapillarwellen, wird daraus ein kinetischer Koeffizient für die Kapillarwellenmoden abgeleitet, der wiederum ein  $1/q^2$ -Verhalten aufweist.

Das Wachstum von Kapillarwellenmoden in Systemen mit mehreren anfänglich angeregten Moden zeigt im untersuchten Fall kein exponentielles Wachstum. Somit kann das Wachstum der Moden nicht als unabhängig voneinander angenommen werden. Dabei werden auch höhere Kapillarwellenmoden angeregt, die an die anfänglich angeregten Moden gekoppelt sind.

Mit Hilfe der entwickelten dynamischen Erweiterungen der SCFT wurde eine ganze Reihe interessanter Fragestellungen untersucht, die insbesondere durch die Möglichkeit des quantitativen Vergleichs mit den Simulationen an Bedeutung gewonnen haben. Dennoch bieten sie sich für eine ganze Reihe weitere Fragen an, von denen hier einige diskutiert werden:

- In dieser Arbeit wurde vorgestellt, wie der Phasenübergang einer Polymermischung zwischen zwei antisymmetrischen Wänden stattfindet. Dabei wurde die Dicke des Filmes

---

konstant und die Länge des Filmes möglichst kurz gehalten, was aber zu nur wenigen unterschiedlichen Wellenvektoren führt. Es wurden repräsentativ zwei Wandwechselwirkungsstärken ausgesucht. Es wäre wünschenswert, den genauen Einfluss der Filmdicke und der jeweiligen Wandwechselwirkungsstärke bei solchen Übergängen zu analysieren, um sich ein detaillierteres Bild machen zu können, wie sich die äußeren Einflüsse bei einem Phasenübergang bemerkbar machen. Außerdem sollten hierfür längere Systeme untersucht werden, damit die zeitliche Entwicklung der Längenskala, die der lateralen Phasentrennung zu Grunde liegt, ausführlicher untersucht werden kann.

- Der Vergleich der SCFT-Ergebnisse mit den Simulationsergebnissen lieferte für die dünnen Filme zwar eine gute Übereinstimmung, aber die Diskrepanzen waren doch größer als im Volumen. Es wurde qualitativ erläutert, warum dies zu erwarten war, dennoch wäre es interessant zu wissen, welche Einflüsse, wie z.B. Form der Wandwechselwirkung, unterschiedliche Einzelkettendynamik an den Wänden und in der Mitte des Films, Veränderung der Kettenkonformationen an den Wänden oder im Gebiet einer Grenzfläche etc., wesentlich zu diesen Unterschieden beitragen.

Dabei stellt sich auch die Frage, in wie weit die betrachteten Modellsysteme mit realen Systemen vergleichbar sind. Die betrachteten Systeme gehen von Ketten aus, die alle die gleiche Architektur haben und sich nur in ihrer Wechselwirkung untereinander unterscheiden. Abgesehen von Mischungen, die aus protonierten und nichtprotonierten Molekülen der gleichen Spezies bestehen, ist dies in realen Systemen meist nicht der Fall. Vielmehr unterscheiden sie sich sowohl in ihrem chemischen Aufbau als auch in ihrer Länge. Auch sind reale Polymermischungen häufig sehr polydispers. Auch der Einfluss solcher Umstände sollte untersucht werden.

Weiter sind die betrachteten Polymere als ideal Gauß'sch angenommen worden. In vielen realen Systemen ist diese Vorstellung nicht erfüllt. Mittels Monte Carlo Simulationen wurde der Einfluss unterschiedlicher Steifigkeit der zwei Sorten Polymerketten analysiert [45, 74]. Müller und Werner [45] entwickelten eine Methode, die aus den Simulationen gewonnene Struktur der Ketten in die SCFT zu übertragen. Möglicherweise könnte diese Methode ausgebaut werden, um die Dynamik solcher Polymersysteme auch mittels dynamischer SCFT zu untersuchen.

- Soweit wurden nur einfache Polymermischungen untersucht, die aus zwei Sorten Homopolymeren aufgebaut sind. Polymersysteme bestehen häufig nicht nur aus zwei Sorten Homopolymeren, sondern aus Copolymeren oder sowohl aus Homopolymeren als auch aus Copolymeren. Vielfältige Untersuchungen, z.B. in Diblock-Copolymerensystemen [34, 35, 180, 181], haben eine große Vielfalt an unterschiedlichen mesoskopischen Phasen gezeigt. Geisinger et al. [31] verglichen Resultate der SCFT für das Gleichgewicht mit Simulationsergebnissen, die das BFM verwendeten. Die quantitative gute Übereinstimmung dieser Arbeiten gibt Anregung, auch die Dynamik in Systemen, die Copolymere enthalten, mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden zu untersuchen.
- Die quantitative Untersuchung von Phasenübergängen ist im Rahmen dieser Arbeit auf

Frühstadien der Entmischung beschränkt. Dies ist nicht nur auf Grund der zur Verfügung stehenden Zeit der Fall, sondern auch physikalisch: Zu späteren Zeiten der Entmischung werden zunehmend hydrodynamische Einflüsse wichtig [182, 183], wie auch experimentell bestätigt [184–186]. Das Wachstum der gebildeten Domänen wird nämlich durch den Fluss, der von der Grenzflächenspannung induziert wird, dominiert. Die vorgestellten Simulationen auf dem Gitter sind nicht in der Lage hydrodynamische Mechanismen zu berücksichtigen, aber die dynamische SCFT kann dahingehend erweitert werden, dass sie zu späteren Zeiten noch gültig ist. Bisherige Arbeiten, die den Einfluss der Hydrodynamik auf späte Stadien der spinodalen Entmischung [186, 187] oder Wetting [66] untersuchten, verwendeten zeitabhängige Ginzburg–Landau–Theorie. Um auch die hydrodynamischen Effekte in der SCFT zu berücksichtigen, benötigt man gemäß der Klassifikation von Hohenberg und Halperin Modell H Bewegungsgleichungen [68, 102, 188], die für eine inkompressible Mischung im Grenzfall konstanter lokaler Geschwindigkeit folgendermaßen lauten [183, 186, 187]:

$$\frac{\partial\phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left[ \nabla \int_V d^3\mathbf{r}' \Lambda(\mathbf{r},\mathbf{r}') \nabla' \phi(\mathbf{r}',t) - \nabla\phi(\mathbf{r},t) \cdot \int \mathbf{T}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \nabla' \phi(\mathbf{r}') \mu(\mathbf{r}') \right], \quad (4.82)$$

mit dem Oseen–Tensor  $\mathbf{T}$ :

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta} \left( \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r} \otimes \mathbf{r}'}{r^3} \right) \quad (4.83)$$

$\otimes$  drückt das dyadische Produkt aus,  $\eta$  ist die Viskosität. Analog zur Entwicklung der DSCFT kann mit Hilfe der Fourier–transformierten Bewegungsgleichung eine Methode entwickelt werden, mit der auch Hydrodynamik berücksichtigt wird.

Dabei muss man allerdings bedenken, dass hydrodynamische Effekte erst zu sehr späten Zeiten der Entmischung in Erscheinung treten. Da dynamische Varianten der SCFT wesentlich aufwendiger sind als zeitabhängige Ginzburg–Landau–Theorien, benötigt man sehr viel Rechenzeit, um in das relevante Zeitregime zu gelangen. Deshalb sollte der in dieser Arbeit vorgestellte Algorithmus weiter optimiert werden, wenn man Untersuchungen zu späteren Stadien der Phasentrennung anstellen möchte.

Auch die Untersuchung von viskoelastischer Phasentrennung [65] mittels SCFT ist denkbar. In Polymermischungen, in denen die Polymere alle miteinander vergleichbar sind, z.B. durch ähnliches molekulares Gewicht oder Glasübergangstemperatur, können Phasenübergänge relativ gut durch die übliche Flüssigkeitstheorie beschreiben werden. Wenn starke Asymmetrien zwischen den Polymersorten vorliegen, können eine Reihe neuartiger Phasenseparationsphänomene [65] auftreten, die durch die viskoelastischen Eigenschaften der koexistierenden Phasen bestimmt werden. Tanaka [65, 189] hat gezeigt, dass solche Phänomene durch ein Zweiflüssigkeitsmodell, bei dem man die Bulkspannung mitberücksichtigt, beschrieben werden können. Bisher konnten diese Übergänge mittels zeitabhängiger Ginzburg–Landau–Theorie untersucht werden [190]. Eine Erweiterung für SCFT ist denkbar, ist aber bei der derzeitigen Computerleistung noch nicht realisierbar. Dennoch wird es bei der rasanten Entwicklung der Computer in nächster Zukunft diese Möglichkeit geben.

# Anhang A

## Numerische Details

### A.1 Die Newton–Broyden–Methode

Zur Lösung von Gleichungssystemen, wie das von Gleichung (2.25):

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) = 0, \quad (\text{A.1})$$

mit  $N$  Gleichungen  $g_i$ , die von  $N$  Variablen  $x_j$  abhängen, ist die Newton–Methode wohl eine der am häufigsten angewandten Methoden. Dabei geht man von einem anfänglichen Satz Variablen  $x_i^0$  aus, der möglichst nahe an der Lösung sein sollte. Anschließend verwendet man iterativ die Gleichung

$$\mathbf{x}^{\tau+1} = \mathbf{x}^{\tau} - \mathbf{J}^{-1} \Big|_{\mathbf{x}^{\tau}} \mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau}) \quad (\text{A.2})$$

bis eine Konvergenz eintritt und die Lösung des obigen Gleichungssystems mit ausreichender Genauigkeit gefunden wurde. Das problematische an dieser Methode liegt in der Berechnung der Jacobi–Matrix  $J_{ij} = \partial g_i / \partial x_j$  und der anschließenden Invertierung für jeden einzelnen Konvergenzschritt. In den meisten Fällen kann die Jacobi–Matrix nur näherungsweise berechnet werden, so dass die Berechnung sehr zeitaufwendig werden kann. Insbesondere die Notwendigkeit, die Jacobi–Matrix für jeden Konvergenzschritt neu zu berechnen, macht dieses Verfahren sehr langsam. Hätte man nun die Möglichkeit, die Jacobi–Matrix des vorherigen Konvergenzschrittes auf einfache Weise zu erneuern, könnte sehr viel Zeit gespart werden. Dies ist der Grundgedanke der Broyden–Methode.

Steht die explizite Jacobi–Matrix nicht zur Verfügung, ersetzt man diese gemäß der Sekantenmethode mit einer Matrix  $\mathbf{A}$ , für die folgende Gleichung gilt:

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau+1}) - \mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau}) = \mathbf{A}^{\tau+1} (\mathbf{x}^{\tau+1} - \mathbf{x}^{\tau}) \quad (\text{A.3})$$

Das zu lösende Gleichungssystem (A.1) kann durch eine Taylor–Reihe angenähert werden, wofür aber eigentlich die Jacobi–Matrix benötigt würde. Da diese nicht bekannt ist, verwenden wir Matrix  $\mathbf{A}$ , die dieser näherungsweise gleichkommt. Das Gleichungssystem lautet also näherungsweise:

$$\mathbf{g}(\mathbf{x}) \approx \mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau}) + \mathbf{A}^{\tau} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\tau}) := \mathbf{m}^{\tau}(\mathbf{x}) \quad (\text{A.4})$$

Um  $\mathbf{A}$  zu berechnen geht man nun davon aus, dass sich die Funktionen  $\mathbf{m}^\tau(\mathbf{x})$  von Konvergenzschritt zu Konvergenzschritt immer weniger unterscheiden. Das bedeutet also, dass man versucht,  $\mathbf{m}^{\tau+1}(\mathbf{x}) - \mathbf{m}^\tau(\mathbf{x})$  zu minimieren.

$$\begin{aligned}\mathbf{m}^{\tau+1}(\mathbf{x}) - \mathbf{m}^\tau(\mathbf{x}) &= \mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau+1}) + \mathbf{A}^{\tau+1}(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\tau+1}) - \mathbf{g}(\mathbf{x}^\tau) - \mathbf{A}^\tau(\mathbf{x} - \mathbf{x}^\tau) \\ &= (\mathbf{A}^{\tau+1} - \mathbf{A}^\tau)(\mathbf{x} - \mathbf{x}^\tau)\end{aligned}\quad (\text{A.5})$$

Für die letzte Zeile wurde Gleichung (A.3) ausgenutzt. Um diese Gleichung zu minimieren, zerlegt man den Vektor  $\mathbf{x} - \mathbf{x}^\tau$  in einen Anteil, der parallel zu  $\mathbf{s}^\tau = \mathbf{x}^{\tau+1} - \mathbf{x}^\tau$  ist und einen  $\mathbf{t}^\tau$ , der senkrecht dazu angeordnet ist:

$$\mathbf{x} - \mathbf{x}^\tau = \alpha(\mathbf{x}^{\tau+1} - \mathbf{x}^\tau) + \mathbf{t}^\tau = \alpha\mathbf{s}^\tau + \mathbf{t}^\tau \quad (\text{A.6})$$

Eingesetzt in Gleichung (A.5) liefert dies wiederum:

$$\mathbf{m}^{\tau+1}(\mathbf{x}) - \mathbf{m}^\tau(\mathbf{x}) = \alpha(\mathbf{A}^{\tau+1} - \mathbf{A}^\tau)\mathbf{s}^\tau + (\mathbf{A}^{\tau+1} - \mathbf{A}^\tau)\mathbf{t}^\tau \quad (\text{A.7})$$

Der erste Term auf der rechten Seite kann nicht minimiert werden, da Gleichung (A.3)  $(\mathbf{A}^{\tau+1} - \mathbf{A}^\tau)\mathbf{s}^\tau = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau+1}) - \mathbf{g}(\mathbf{x}^\tau) - \mathbf{A}^\tau\mathbf{s}^\tau$  vorgibt. Der zweite Term kann aber so bestimmt werden, dass  $(\mathbf{A}^{\tau+1} - \mathbf{A}^\tau)\mathbf{t}^\tau = 0$  gilt für alle Vektoren  $\mathbf{t}^\tau$ , die senkrecht zu  $\mathbf{s}^\tau$  sind. Dies ist möglich, wenn  $(\mathbf{A}^{\tau+1} - \mathbf{A}^\tau)$  eine singuläre Matrix, der Form  $\mathbf{u} \otimes \mathbf{s}^\tau$  ist. (Das Symbol  $\otimes$  drückt das dyadische Produkt aus.) Damit Gleichung (A.3) erfüllt ist, muss

$$\mathbf{u} = \frac{(\mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau+1}) - \mathbf{g}(\mathbf{x}^\tau) - \mathbf{A}^\tau\mathbf{s}^\tau)}{\mathbf{s}^\tau\mathbf{s}^\tau} \quad (\text{A.8})$$

gelten. Dies liefert wiederum für die neue Matrix  $\mathbf{A}^{\tau+1}$ :

$$\mathbf{A}^{\tau+1} = \mathbf{A}^\tau + \frac{(\mathbf{g}(\mathbf{x}^{\tau+1}) - \mathbf{g}(\mathbf{x}^\tau) - \mathbf{A}^\tau\mathbf{s}^\tau) \otimes \mathbf{s}^\tau}{\mathbf{s}^\tau\mathbf{s}^\tau} \quad (\text{A.9})$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man nun ohne großen Rechenaufwand eine neue genäherte Jacobi-Matrix berechnen. Man muss nur noch ein einziges Mal zu Anfang der Berechnung eine ‚echte‘ Jacobi-Matrix berechnen.

Eine detaillierter Herleitung und Begründung dieser Methode kann zum Beispiel in Referenz [100] gefunden werden.

## A.2 Bestimmung der diskreten Zeitintervalle zur Integration der Diffusionsgleichung

In der Diffusionsgleichung (1.78) bzw. (2.34) wird die zeitliche Ableitung der Dichte bzw. der Felder berechnet. Dies legt eine näherungsweise Integration der Form

$$\phi(t + \Delta t) = \phi(t) + \frac{\partial\phi(t)}{\partial t}\Delta t \quad (\text{A.10})$$

nahe. Dabei macht man offensichtlich einen Fehler in der Größenordnung  $O(\Delta t^2)$ . Um sich eine Vorstellung zu machen, wie groß der Fehler bei einem vorgegeben Zeitschritt  $2\Delta t$  ist, stellt man sich vor, dass man diesen Integrationschritt auch in zwei Schritten der Länge  $\Delta t$  ausführen könnte. Für einen großen Schritt gilt:

$$\phi^{(1)}(t + 2\Delta t) = \phi(t) + \frac{\partial\phi(t)}{\partial t} 2\Delta t + k 4\Delta t^2 \quad (\text{A.11})$$

Entsprechend gilt für die Integration in zwei Schritten:

$$\phi^{(2)}(t + 2\Delta t) = \phi(t) + \frac{\partial\phi(t)}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial\phi(t + \Delta t)}{\partial t} \Delta t + k\Delta t^2 + k'\Delta t^2 \quad (\text{A.12})$$

Geht man davon aus, dass sich die Funktion  $\phi$  nur wenig im Zeitintervall  $[t; t + 2\Delta t]$  ändert, gilt näherungsweise  $\partial\phi(t)/\partial t \approx \partial\phi(t + \Delta t)/\partial t$  und  $k \approx k'$ . Zieht man unter Verwendung dieser Näherung Gleichung (A.12) von (A.11) ab, bekommt man eine Abschätzung für den Fehler, den man bei der Integration in zwei Schritten gemacht hat:

$$\delta = |\phi^{(1)}(t + 2\Delta t) - \phi^{(2)}(t + 2\Delta t)| \approx 2|k|\Delta t^2 \quad (\text{A.13})$$

Konkret wird diese Abschätzung in der Art verwendet: Mit gegebenem Zeitschritt  $\Delta t$  zur Zeit  $t$  berechnet man einerseits in einem Schritt der Länge  $2\Delta t$  gemäß Gleichung (A.11) die Dichte  $\phi^{(1)}(t + 2\Delta t)$  andererseits in zwei Schritten gemäß Gleichung (A.12)  $\phi^{(2)}(t + 2\Delta t)$ . Diese Dichten zieht man anschließend voneinander ab, um den gemachten Fehler abzuschätzen. Ist dieser Fehler  $\delta/|\phi^{(2)}(t + 2\Delta t)|$  kleiner als der größte zulässige Fehler  $\varepsilon$ , wird  $\phi^{(2)}(t + 2\Delta t)$  als neue Dichte zum Zeitpunkt  $t + 2\Delta t$  akzeptiert. Das Zeitintervall für den nächsten Zeitschritt berechnet man dann zu

$$\Delta t_{\text{neu}} = 0.9 \left( \frac{\varepsilon |\phi^{(2)}(t + 2\Delta t)|}{\delta} \right)^{\frac{1}{2}} \Delta t, \quad (\text{A.14})$$

da dies der theoretisch größte Zeitschritt ist, der gerade den Fehler  $\varepsilon$  erzeugt. Der Faktor 0.9 wird gewählt, da Fehler höherer Ordnung auch eingehen, aber nicht explizit berücksichtigt werden. War der berechnete Fehler zu groß, d.h. das Zeitintervall zu groß, berechnet man ein neues Zeitintervall mit Gleichung (A.14) und beginnt wieder bei  $\phi(t)$ .

Bei den Rechnungen, deren Ergebnisse in dieser Arbeit vorgestellt wurden, wurde diese Prozedur für jede einzelne Fourier-Komponente durchgeführt. Wurde die neu berechnete Dichte bzw. das neu berechnete Feld von allen Komponenten akzeptiert, wurde das kleinste neue Zeitintervall für den nächsten Schritt gewählt. Hatten nicht alle Komponenten die Bedingung für den kleinsten Fehler erfüllt, wurde ein neues Zeitintervall für jede Komponente berechnet, wovon wiederum das kleinste für alle Komponenten anschließend verwendet wurde. Typischerweise wurden bei den Berechnungen maximal erlaubte Fehler in der Größenordnung  $0.1\% \leq \varepsilon \leq 1\%$  eingesetzt.





## Anhang B

# Fluktuationen in der EPD–Methode im Rahmen der Random Phase Approximation

In Abschnitt 2.3.1 hatte man die Fluktuationen der Zusammensetzung, die die EPD–Methode liefert, berechnet. Um sich ein Bild zu machen, in wie weit sich diese Dichtefluktuationen von den tatsächlichen Fluktuationen unterscheiden, werden sie nun im Rahmen der RPA berechnet, um die Abweichungen der EPD–Fluktuationen von dem bekannten RPA–Strukturfaktor zu berechnen.

Der Einzelkettenstrukturfaktor  $Q$  ist definiert durch, siehe Gleichung (1.48):

$$Q = \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_1] \mathcal{P}_1[\mathbf{r}] \exp \left[ -\frac{\rho}{N} \int_V d^3\mathbf{r} W(\mathbf{r}) \hat{\phi}_1(\mathbf{r}) \right], \quad (\text{B.1})$$

wobei  $\hat{\phi}_1(\mathbf{r}) = N/\rho \int ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(s))$  die Dichte einer einzelnen Kette beschreibt. Man nimmt an, dass das System nur schwach inhomogen ist, d.h. die Dichte nur wenig von ihrem Mittelwert abweicht, so dass  $\hat{\phi}_1(\mathbf{r}) = N/\rho V + \delta\hat{\phi}_1(\mathbf{r})$  bzw.  $W(\mathbf{r}) = \bar{W} + \delta W(\mathbf{r})$  gilt. Die Dichte und das äußere Feld werden nun als Fourier–Reihe dargestellt:

$$\hat{\phi}_1(\mathbf{r}) = N/\rho V + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \hat{\phi}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad \hat{\phi}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} \hat{\phi}_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (\text{B.2})$$

Setzt man die Fourier–entwickelten Größen in Gleichung (B.1) ein, erhält man:

$$\begin{aligned} Q &= \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_1] \mathcal{P}_1[\mathbf{r}] \exp \left[ -\bar{W} - \frac{\rho V}{N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} W_{\mathbf{q}} \hat{\phi}_{-\mathbf{q}} \right] \\ &= \exp[-\bar{W}] \int \mathcal{D}[\mathbf{r}_1] \mathcal{P}_1[\mathbf{r}_1] \left\{ 1 - \frac{\rho V}{N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} W_{\mathbf{q}} \hat{\phi}_{-\mathbf{q}} + \frac{\rho^2 V^2}{2N^2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \neq 0} W_{\mathbf{q}} W_{\mathbf{q}'} \hat{\phi}_{-\mathbf{q}} \hat{\phi}_{-\mathbf{q}'} + \dots \right\} \quad (\text{B.3}) \\ &= \exp[-\bar{W}] Q_0 \left\langle 1 - \frac{\rho V}{N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} W_{\mathbf{q}} \hat{\phi}_{-\mathbf{q}} + \frac{\rho^2 V^2}{2N^2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \neq 0} W_{\mathbf{q}} W_{\mathbf{q}'} \hat{\phi}_{-\mathbf{q}} \hat{\phi}_{-\mathbf{q}'} + \dots \right\rangle_0 \end{aligned}$$

$Q_0$  ist dabei die Einzelkettenzustandsumme, wenn kein äußeres Feld vorhanden ist. Die Mittelung in der letzten Zeile ist über alle Kettenkonformationen zu nehmen, die möglich sind, wenn kein Feld vorhanden ist. Da keine mittlere Abweichung der Dichte  $\langle \delta\phi \rangle_0$  möglich ist ohne äußeres Feld, gilt  $\langle \phi_{\mathbf{q}} \rangle_0 = 0$ . Außerdem ist der Mittelwert  $\langle \phi_{-\mathbf{q}}\phi_{-\mathbf{q}'} \rangle_0$  in diesem Fall gerade durch den Einzelkettenstrukturfaktor  $S_0(\mathbf{q})$  einer Gauß'schen Kette von Gleichung (1.20) gegeben:  $\langle \phi_{-\mathbf{q}}\phi_{-\mathbf{q}'} \rangle_0 = \frac{N}{\rho^2 V^2} S_0(\mathbf{q}) \delta_{-\mathbf{q}, -\mathbf{q}'}$ . Unter Vernachlässigung Terme höherer Ordnung erhält man das RPA-Ergebnis für den Einzelkettenstrukturfaktor:

$$Q^{\text{RPA}} = \exp[-\bar{W}] Q_0 \exp \left[ \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} S_0(\mathbf{q}) |W_{\mathbf{q}}|^2 \right] \quad (\text{B.4})$$

Dieser Ausdruck ist sowohl für A- und B-Polymere entsprechend gültig. Diese Einzelkettenstrukturfaktoren werden in Ausdruck (2.28) für die freie Energie des Systems, das durch  $U$  und  $W$  beschrieben wird eingesetzt:

$$\begin{aligned} \frac{G[U, W]}{k_B T} = & -\frac{\bar{\phi}_A \rho V}{N} \ln \frac{Q_{A,0}}{n_A} - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{N} \ln \frac{Q_{B,0}}{n_B} + \frac{\rho V \chi}{4} + \frac{(\bar{\phi}_A - \bar{\phi}_B) \rho V \bar{W}}{2N} + \frac{\rho V}{4N\chi N} \bar{W}^2 + \\ & + \frac{\rho V}{4N\chi N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} |W_{\mathbf{q}}|^2 - \frac{\bar{\phi}_A \rho V}{2N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} S_0(\mathbf{q}) \left| \frac{(W_{\mathbf{q}} + U_{\mathbf{q}})}{2} \right|^2 - \frac{\bar{\phi}_B \rho V}{2N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} S_0(\mathbf{q}) \left| \frac{(U_{\mathbf{q}} - W_{\mathbf{q}})}{2} \right|^2 \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Betrachtet man in dieser Gleichung nur die vom Wellenvektor abhängigen Terme, findet man:

$$\begin{aligned} \frac{G[U, W]}{k_B T} = & -\frac{\rho V}{2N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left\{ \left( \frac{S_0(\mathbf{q})}{4} - \frac{1}{2\chi} \right) |W_{\mathbf{q}}|^2 + \left( \frac{S_0(\mathbf{q})}{4} \right) |U_{\mathbf{q}}|^2 \right\} + \\ & - \frac{\rho V}{2N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left\{ \frac{\bar{\phi}_A - \bar{\phi}_B}{2} S_0(\mathbf{q}) (U_{\mathbf{q}} W_{-\mathbf{q}}) \right\} + G_{\text{hom}} = \\ = & -\frac{\rho V}{2N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left\{ \left( \frac{S_0(\mathbf{q})}{4} - \frac{1}{2\chi} - \frac{1}{4} (\bar{\phi}_A - \bar{\phi}_B)^2 S_0(\mathbf{q}) \right) |W_{\mathbf{q}}|^2 \right\} + \\ & - \frac{\rho V}{2N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left\{ \frac{S_0(\mathbf{q})}{4} |U_{\mathbf{q}} + (\bar{\phi}_A - \bar{\phi}_B) W_{\mathbf{q}}|^2 \right\} + G_{\text{hom}} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Dieser neue Ausdruck für die freie Energie wird nun verwendet, um die Zustandsumme von Gleichung (2.29) auszuwerten. Nun kann entweder analog zur vorherigen Vorgehensweise eine Sattelpunktnäherung in  $U$  angewandt werden:

$$\frac{\delta G[U, W]}{\delta U} \Big|_{U^*} = 0 \quad : \quad U_{\mathbf{q}}^* = -(\bar{\phi}_A - \bar{\phi}_B) W_{\mathbf{q}} \quad (\text{B.7})$$

oder man integriert  $U$  aus. Dies ist einfach möglich, da  $U$  im Exponenten quadratisch auftritt und man somit ein Gauß'sches Integral vorliegen hat. Die freie Energie hängt nun nur noch von  $W$  ab und lautet:

$$\frac{G[W]}{k_B T} = \frac{\rho V}{2N^2} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left( \bar{\phi}_A \bar{\phi}_B S_0(\mathbf{q}) - \frac{1}{2\chi} \right) |W_{\mathbf{q}}|^2 + G_{\text{hom}} \quad (\text{B.8})$$

Damit lässt sich nun der Mittelwert  $\langle |W_{\mathbf{q}}|^2 \rangle$  berechnen:

$$\langle |W_{\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{N^2}{\rho V} \frac{2\chi}{1 - 2\chi\bar{\phi}_A\bar{\phi}_BS_0(\mathbf{q})} \quad (\text{B.9})$$

Setzt man diesen Mittelwert in den zuvor in Gleichung (2.64) gefundenen Zusammenhang zwischen den Dichte- und Feldfluktuationen ein:

$$\langle |\hat{\phi}_{A\mathbf{q}} - \hat{\phi}_{B\mathbf{q}}|^2 \rangle = -\frac{4}{\rho V \chi} + \frac{1}{(\chi N)^2} \langle |W_{\mathbf{q}}|^2 \rangle \quad (\text{B.10})$$

erhält man den bekannten RPA-Ausdruck für die Dichtefluktuationen [7]:

$$\langle |\hat{\phi}_{A\mathbf{q}} - \hat{\phi}_{B\mathbf{q}}|^2 \rangle = \frac{4}{\rho V} \left[ \frac{1}{\bar{\phi}_AS_0(\mathbf{q})} + \frac{1}{\bar{\phi}_BS_0(\mathbf{q})} - 2\chi \right]^{-1} \equiv 4S_{\text{RPA}}(\mathbf{q}) \quad (\text{B.11})$$

Im Rahmen einer RPA zeigt sich also, dass die mit der EPD-Methode berechneten Feldfluktuationen mit den RPA Dichtefluktuationen über Beziehung (B.10) in Zusammenhang stehen.

Benutzt man nun die RPA-Einzelkettensumme von Gleichung (B.4) um  $\phi_A^*(\mathbf{r})$  und  $\delta\phi_A^*(\mathbf{r})/\delta W_A(\mathbf{r})$  zu berechnen, findet man:

$$\phi_A^*(\mathbf{r}) = -\frac{\bar{\phi}_AV}{Q_A} \frac{\delta Q_A}{\delta W_A(\mathbf{r})} = \bar{\phi}_A - \frac{\bar{\phi}_A}{N} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} S_0(\mathbf{q}) W_{A\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\delta\phi_A^*(\mathbf{r})}{\delta W_A(\mathbf{r}')} = -\frac{\bar{\phi}_A}{NV} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} S_0(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (\text{B.13})$$

Die letzte Gleichung ist äquivalent zu Gleichung (2.38) aber wegen der Teilchenzahlerhaltung wird der  $\mathbf{q} = 0$  Anteil aus der Summe herausgenommen. Mit diesen Ausdrücken erhält man gemäß Gleichung (2.55) die Fluktuationen der EPD-Methode:

$$\begin{aligned} \langle |\hat{\phi}_{A\mathbf{q}} - \hat{\phi}_{B\mathbf{q}}|^2 \rangle_{\text{EPD}} &= \langle |\phi_{A\mathbf{q}}^* - \phi_{B\mathbf{q}}^*|^2 \rangle - \frac{N}{\rho V^2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \left\langle \frac{\delta\phi_A^*(\mathbf{r})}{\delta W_A(\mathbf{r}')} + \frac{\delta\phi_B^*(\mathbf{r})}{\delta W_B(\mathbf{r}')} \right\rangle \\ &= \frac{8\chi S_0^2(\mathbf{q}) \bar{\phi}_A^2 \bar{\phi}_B^2}{\rho V (1 - 2\chi\bar{\phi}_A\bar{\phi}_BS_0(\mathbf{q}))} + \frac{S_0(\mathbf{q})}{\rho V} \\ &= 4S_{\text{RPA}}(\mathbf{q}) + \frac{(1 - 4\bar{\phi}_A\bar{\phi}_B)S_0(\mathbf{q})}{\rho V} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Offensichtlich ist die Abweichung der EPD-Dichtefluktuationen in der RPA von ähnlicher Größenordnung wie der RPA-Strukturfaktor selbst. Nur für eine symmetrische Mischung mit  $\bar{\phi}_A = 1/2$  erhält man zufällig das übliche RPA-Ergebnis. Man erkennt daran, dass man zwar zur Berechnung der mittleren Zusammensetzung über die gemessenen  $\phi_A^*(\mathbf{r}) - \phi_B^*(\mathbf{r})$  mitteln darf, aber zur Berechnung der Dichtefluktuationen lieber über  $W^2$  mitteln sollte und die Dichtefluktuationen mit Hilfe von Gleichung (2.64) ausrechnen.



# Literaturverzeichnis

- [1] D.S. Walsh, J.S. Higgins, and A. Maconnachie. *Polymer Blends and Mixtures*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985.
- [2] M.J. Folkes and P.S. Hope. *Polymer Blends and Alloys*. Blackie Academic & Professional, London, 1993.
- [3] J.A. Brydson. *Plastics Materials*. Butterworth Scientific, London, 1989.
- [4] G.B. Olson. *Science*, **277**:1237, 1997.
- [5] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [6] A.Y. Grosberg and A.R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules*. AIP Press, New York, 1994.
- [7] P.-G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [8] P.J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Hanser Publishers, Munich, 1988.
- [9] für Polymersysteme siehe z.B.: J. Baschnagel, K. Binder, P. Doruker, A.A. Gusev, O. Hahn, K. Kremer, W.L. Mattice, F. Müller-Plathe, M. Murat, W. Paul, S. Santos, U.W. Suter, and V. Tries. Bridging the gap between atomistic and coarse-grained models of polymers: Status and perspectives. volume **152** of *Advances in Polymer Science*, page 41. Springer-Verlag, 2000.
- [10] P.J. Flory. *J. Chem. Phys.*, **9**:660, 1941.
- [11] H.L. Huggins. *J. Chem. Phys.*, **9**:440, 1941.
- [12] I.C. Sanchez and R.H. Lacombe. *J. Phys. Chem.*, **80**:2352 und 2568, 1976.
- [13] M.G. Bawendi and K.F. Freed. *J. Chem. Phys.*, **88**:2741, 1988.
- [14] M. Lifschitz, J. Dudovicz, and K.F. Freed. *J. Chem. Phys.*, **100**:3957, 1993.
- [15] A.I. Pesci and K.F. Freed. *J. Chem. Phys.*, **90**:2003 und 2017, 1989.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [16] P.-G. de Gennes. *J. Chem. Phys.*, **72**:4756, 1980.
- [17] L. Leibler. *Macromolecules*, **13**:1602, 1980.
- [18] H. Tang and K.F. Freed. *J. Chem. Phys.*, **94**:1572, 1991.
- [19] K.S. Schweizer and J.G. Curro. *Adv. Chem. Phys.*, **XCVII**:1, 1997.
- [20] V.L. Ginzburg. *Sov. Phys. Solid State*, **1**:1824, 1960.
- [21] P.-G. de Gennes. *J. Phys. Lett.(Paris)*, **38**:L44, 1977.
- [22] J.F. Joanny. *J. Phys. A*, **11**:L117, 1987.
- [23] K. Binder. *J. Chem. Phys.*, **79**:6387, 1983.
- [24] K. Binder. *Phys. Rev. A*, **29**:341, 1984.
- [25] K. Binder and H.P. Deutsch. *Europhys. Lett.*, **18**:667, 1992.
- [26] H.P. Deutsch and K. Binder. *J. Phys.II (Paris)*, **3**:1049, 1993.
- [27] S.F. Edwards. *Proc. Phys. Soc.*, **85**:613, 1965.
- [28] E. Helfand and Y. Tagami. *J. Chem. Phys.*, **56**:3592, 1972.
- [29] E. Helfand. *J. Chem. Phys.*, **62**:999, 1975.
- [30] T. Geisinger and M. Müller. *J. Chem. Phys.*, **111**:5241, 1999.
- [31] T. Geisinger and M. Müller. *J. Chem. Phys.*, **111**:5251, 1999.
- [32] M.W. Matsen and M. Schick. *Phys. Rev. Lett.*, **72**:2660, 1994.
- [33] M.W. Matsen. *J. Chem. Phys.*, **106**:7781, 1997.
- [34] M.W. Matsen and F.S. Bates. *Macromolecules*, **29**:1091, 1996.
- [35] M.W. Matsen. *J. Chem. Phys.*, **106**:7781, 1997.
- [36] D. Petera and M. Muthukumar. *J. Chem. Phys.*, **109**:5101, 1998.
- [37] M.W. Matsen. *J. Chem. Phys.*, **111**:7139, 1999.
- [38] M.W. Matsen. *J. Chem. Phys.*, **113**:5539, 2000.
- [39] M. Müller. *Macromolecules*, **31**:9044, 1998.
- [40] M. Müller, E.V. Albano, and K. Binder. *Phys. Rev. E*, **62**:5281, 2000.
- [41] M. Müller, K. Binder, and E.V. Albano. *Europhys. Lett.*, **50**:724, 2000.

- [42] M. Müller, K. Binder, and E.V. Albano. *Int. J. Mod. Phys. B*, **15**:1867, 2001.
- [43] G.J. Fleer and F.A.M. Leermakers. *Curr. Op. Coll. Int. Sci.*, **2**:308, 1997.
- [44] R.R. Netz and M. Schick. *Macromolecules*, **31**:5105, 1998.
- [45] M. Müller and A. Werner. *J. Chem. Phys.*, **107**:10764, 1997.
- [46] M. Hamm, G. Goldbeck-Wood, G.J.A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, and J.G.E.M. Fraaije. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, **222**:219–Coll., Part 1, 2001.
- [47] J. Genzer, A. Faldi, and R.J. Composto. *Phys. Rev. E*, **50**:2373, 1994.
- [48] M. Müller and K. Binder. *Macromolecules*, **31**:8323, 1998.
- [49] A. Werner, F. Schmid, M. Müller, and K. Binder. *Phys. Rev. E*, **59**:728, 1999.
- [50] K. Binder, M. Müller, and E.V. Albano. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**:1160, 2001.
- [51] H.E. Cook. *Acta metall.*, **18**:297, 1970.
- [52] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.*, **28**:258, 1958.
- [53] J.W. Cahn and J.E. Hilliard. *J. Chem. Phys.*, **31**:668, 1959.
- [54] M. Kotnis and M. Muthukumar. *Macromolecules*, **25**:1716, 1992.
- [55] J.F. Marko. *Phys. Rev. E*, **48**:2861, 1993.
- [56] A. Chakrabarti, R. Toral, J.D. Gunton, and M. Muthukumar. *Phys. Rev. Lett.*, **63**:2072, 1989.
- [57] A. Chakrabarti, R. Toral, J.D. Gunton, and M. Muthukumar. *J. Chem. Phys.*, **92**:6899, 1990.
- [58] C. Castellano and S.C. Glotzer. *J. Chem. Phys.*, **103**:9363, 1995.
- [59] Z. Zhang, H. Zhang, and Y. Yang. *J. Chem. Phys.*, **113**:8348, 2000.
- [60] J.G.E.M. Fraaije. *J. Chem. Phys.*, **99**:9202, 1993.
- [61] J.G.E.M. Fraaije, B.A.C. van Vlimmeren, N.M. Maurits, M. Postma, O.A. Evers, C. Hoffmann, P. Altevogt, and G. Goldbeck-Wood. *J. Chem. Phys.*, **106**:4260, 1997.
- [62] C. Yeung and A.C. Shi. *Macromolecules*, **32**:3637, 1999.
- [63] R. Hasegawa and M. Doi. *Macromolecules*, **30**:3086, 1997.
- [64] T. Kawakatsu, M. Doi, and R. Hasegawa. *Int. J. Mod. Phys. C*, **10**:1531, 1999.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [65] H. Tanaka. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**:R207, 2000.
- [66] H. Tanaka. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**:4637, 2001.
- [67] P. Pincus. *J. Chem. Phys.*, **75**:1996, 1981.
- [68] K. Kawasaki and K. Sekimoto. *Physica A*, **143**:349, 1987.
- [69] K. Binder, editor. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [70] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [71] I. Carmesin and K. Kremer. *Macromolecules*, **21**:2819, 1988.
- [72] I. Carmesin and K. Kremer. *J. Phys. (France)*, **51**:915, 1990.
- [73] H.P. Deutsch and K. Binder. *J. Chem. Phys.*, **94**:2294, 1991.
- [74] M. Müller. *Macromol. Theory Simul.*, **8**:343, 1999.
- [75] A. Werner, F. Schmid, M. Müller, and K. Binder. *J. Chem. Phys.*, **107**:8175, 1997.
- [76] M. Müller and F. Schmid. Annual Reviews of Computational Physics VI, pages 59–127. World Scientific, 1999.
- [77] J.U. Sommer, A. Hoffmann, and A. Blumen. *J. Chem. Phys.*, **111**:3728, 1999.
- [78] F.P. Buff, R.A. Lovett, and F.H. Stillinger. *Phys. Rev. Lett.*, **15**:621, 1965.
- [79] J.S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, London, 1982.
- [80] M. Schick. In J. Charvolin, J.F. Joanny, and J. Zinn-Justin, editors, *Les Houche, Session XLVIII, 1988 —Liquides at interfaces*, page 415. Elsevier Science Publishers, 1990.
- [81] K. Binder, M. Müller, F. Schmid, and A. Werner. *J Computer–Aided Materials Design*, **4**:137, 1997.
- [82] M. Sferrazza, C. Xiao, R.A.L. Jones, D.G. Bucknall, J. Webster, and J. Penfold. *Phys. Rev. Lett.*, **78**:3693, 1997.
- [83] M. Sferrazza, M. Heppenstall-Butler, R. Cubitt, D. Bucknall, J. Webster, and R.A.L. Jones. *Phys. Rev. Lett.*, **81**:5173, 1998.
- [84] T. Kerle, J. Klein, and K. Binder. *Eur. Phys. J. B*, **7**:401, 1999.
- [85] M. Doi and S.F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, New York, 1994.



- [86] W. Kuhn. *Angew. Chem.*, **52**:289, 1934.
- [87] W. Kuhn. *Kolloid Z.*, **68**:2, 1934.
- [88] P.E. Rouse. *J. Chem. Phys.*, **21**:1272, 1953.
- [89] L.R.G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [90] B. Dünweg and W. Paul. *Int. J. Mod. Phys. C*, **2**:817, 1991.
- [91] P.-G. de Gennes. *J. Chem. Phys.*, **55**:572, 1971.
- [92] R.J. Roe. *Macromolecules*, **19**:728, 1986.
- [93] K. Binder. Phase transitions in polymer blends and block copolymer melts: Some recent developments. volume **112** of *Advances in Polymer Science*, page 183. Springer Verlag, 1994.
- [94] K. Binder and H.L. Frisch. *Macromolecules*, **17**:2928, 1984.
- [95] A.N. Semenov. *J. Phys. II (France)*, **6**:1759, 1996.
- [96] S.R. de Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, New York, 1984.
- [97] N.M. Maurits and J.G.E.M. Fraaije. *J. Chem. Phys.*, **107**:5879, 1997.
- [98] K.M. Hong and J. Noolandi. *Macromolecules*, **14**:727, 1981.
- [99] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [100] J.E. Dennis Jr. and R.B. Schnabel. *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1983.
- [101] E. Reister, M. Müller, and K. Binder. *Phys. Rev. E*, **64**:041804, 2001.
- [102] P.C. Hohenberg and B.I. Halperin. *Rev. o. Mod. Phys.*, **49**:435, 1977.
- [103] K. Binder. Spinodal decomposition. In P. Haasen, editor, *Phase Transformations of Materials*, volume **5** of *Material Science and Technology*, pages 405–471. VCH, Weinheim, 1991.
- [104] C.W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer Verlag, Berlin, 1990.
- [105] B.A.C van Vlimmeren and J.G.E.M. Fraaije. *Comp. Phys. Comm.*, **99**:21, 1996.
- [106] H. Jinnai, H. Hasegawa, T. Hashimoto, and C.C. Han. *J. Chem. Phys.*, **99**:8154, 1993.
- [107] H. Tanaka. *Prog. Theo. Phys.*, **101**:863, 1999.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [108] A. Baumgärtner and D.W. Heermann. *Polymer*, **27**:1777, 1986.
- [109] A. Sariban and K. Binder. *Polym. Comm.*, **30**:205, 1989.
- [110] A. Sariban and K. Binder. *Macromolecules*, **24**:578, 1991.
- [111] H.P. Deutsch and K. Binder. *Macromolecules*, **25**:6214, 1992.
- [112] W. Paul, K. Binder, D.W. Heermann, and K. Kremer. *J. Chem. Phys.*, **95**:7726, 1991.
- [113] W. Jilge, I. Carmesin, K. Kremer, and K. Binder. *Macromolecules*, **23**:5001, 1990.
- [114] M. Müller, K. Binder, and W. Oed. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**:2369, 1995.
- [115] W. Paul, K. Binder, D.W. Heermann, and K. Kremer. *J. Phys. II (France)*, **1**:37, 1991.
- [116] K. Binder. Makromol. chem. In *Macromol. Symp.*, volume **51**, page 1, 1991.
- [117] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. *J. Chem. Phys.*, **21**:1087, 1953.
- [118] N. Saito, K. Takahashi, and Y. Yunoki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**:219, 1967.
- [119] D.C. Morse and G.H. Fredrickson. *Phys. Rev. Lett.*, **73**:3235, 1994.
- [120] G. Müller, D. Schwahn, H. Eckerlebe, J. Rieger, and T. Springer. *J. Chem. Phys.*, **104**:5326, 1996.
- [121] D. Schwahn, S. Janssen, and T. Springer. *J. Chem. Phys.*, **97**:8775, 1992.
- [122] T. Hashimoto. In E.J. Kramer, editor, *Structure and Properties of Polymers*, page 251. VCH Weinheim, 1993.
- [123] A. Budkowski, U. Steiner, J. Klein, and G. Schatz. *Europhys. Lett.*, **18**:705, 1992.
- [124] F. Bruder and R. Brenn. *Macromolecules*, **24**:5552, 1991.
- [125] K. Binder. Phase transitions of polymer blends and block copolymer melts in thin films. volume **138** of *Advances in Polymer Science*, page 1. Springer Verlag, 1999.
- [126] T. Flebbe, B. Dünweg, and K. Binder. *J. Phys. II (France)*, **6**:667, 1996.
- [127] R.A. Jerry and E.B. Nauman. *Phys. Lett. A*, **167**:198, 1992.
- [128] H. Tang, I. Szleifer, and S.K. Kumar. *J. Chem. Phys.*, **100**:5367, 1994.
- [129] C.D. Eggleton. *Phys. Lett. A*, **223**:394, 1996.
- [130] I. Schmidt and K. Binder. *J. Phys. (France)*, **46**:1631, 1985.

- [131] H. Nakanishi and P. Pincus. *J. Chem. Phys.*, **79**:997, 1983.
- [132] J.E. Cahn. *J. Chem. Phys.*, **66**:3667, 1977.
- [133] K. Binder. *J. Non-Eq. Therm.*, **23**:1, 1998.
- [134] M.E. Fischer and P.-G. de Gennes. *C. R. Acad. Sci., Ser. B*, **287**:207, 1978.
- [135] S.M. Cohen and M. Muthukumar. *J. Phys. Chem.*, **90**:5749, 1989.
- [136] R.A. Jerry and E.B. Nauman. *J. Chem. Phys.*, **97**:7829, 1992.
- [137] P.-G. de Gennes. *Rev. Modern Physics*, **57**:827, 1985.
- [138] R.A.L. Jones. *Polymer*, **35**:2160, 1994.
- [139] J. Genzer and R.J. Composto. *J. Chem. Phys.*, **106**:1257, 1997.
- [140] A. Budkowski. Interfacial phenomena in thin polymer films: Phase coexistence and segregation. volume **148** of *Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag, 1999.
- [141] S.K. Kumar, H. Tang, and I. Szleifer. *Molecular Physics*, **81**:867, 1994.
- [142] Y. Rouault, J. Baschnagel, and K. Binder. *J. Stat. Phys.*, **80**:1009, 1995.
- [143] Y. Rouault, B. Dünweg, J. Baschnagel, and K. Binder. *Polymer*, **37**:297, 1996.
- [144] S. Dietrich. In C. Domb and J.L. Lebowitz, editors, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume 12, page 1. Academic Press, London, 1988.
- [145] T. Young. *Phil. Trans. Royal. Soc. London*, **95**:65, 1805.
- [146] K. Binder, P. Nielaba, and V. Pereyra. *Z. Phys. B*, **104**:81, 1997.
- [147] A.O. Parry and R. Evans. *Physica A*, **181**:250, 1992.
- [148] A.O. Parry and R. Evans. *Phys. Rev. Lett.*, **64**:439, 1990.
- [149] K. Binder, D.P. Landau, and A.M. Ferrenberg. *Phys. Rev. Lett.*, **74**:298, 1995.
- [150] K. Binder, D.P. Landau, and A.M. Ferrenberg. *Phys. Rev. E*, **51**:2823, 1995.
- [151] K. Binder, R. Evans, D.P. Landau, and A.M. Ferrenberg. *Phys. Rev. E*, **53**:5023, 1996.
- [152] M. Müller, K. Binder, and E.V. Albano. *Physica A*, **279**:188, 2000.
- [153] A.M. Ferrenberg, D.P. Landau, and K. Binder. *Phys. Rev. E*, **58**:3353, 1998.
- [154] M. Müller and K. Binder. *Phys. Rev. E*, **63**:021602, 2001.
- [155] E.V. Albano, K. Binder, D.W. Heermann, and W. Paul. *Surf. Sci.*, **233**:151, 1989.

## LITERATURVERZEICHNIS

---

- [156] W. Straub, F. Bruder, R. Brenn, G. Krausch, H. Bielefeldt, A. Kirsch, O. Marti, J. Mlynek, and J.F. Marko. *Europhys. Lett.*, **29**:353, 1995.
- [157] R. Lipowsky, D.M. Kroll, and R.K.P Zia. *Phys. Rev. B*, **27**:4499, 1983.
- [158] D.S. Fischer and D.A. Huse. *Phys. Rev. B*, **32**:247, 1985.
- [159] D.A. Huse, W. van Saarloos, and J.D. Weeks. *Phys. Rev. B*, **32**:233, 1985.
- [160] J. Baschnagel, K. Binder, and A. Milchev. In A. Karim and S. Kumar, editors, *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. World Scientific, Singapore, 2000.
- [161] F. Varnik, J. Baschnagel, and K. Binder. *Phys. Rev. E*, (in print), 2001.
- [162] F. Schmid. *J Chem. Phys.*, **104**:9191, 1996.
- [163] F.W. Wiegel. *Introduction to Path-Integral Methods in Physics and Polymer Science*. World Scientific, Singapore, 1986.
- [164] J. Bodensohn and W.I. Goldberg. *Phys. Rev. A*, **46**:5084, 1992.
- [165] K. Dalnoki-Veress, J.A. Forrest, and J.R. Dutcher. *Phys. Rev. E*, **57**:5811, 1998.
- [166] M. Wendlandt, T. Kerle, M. Heuberger, and J. Klein. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **38**:831, 2000.
- [167] H. Tanaka. *Phys. Rev. Lett.*, **70**:2770, 1993.
- [168] R.A.L. Jones, L.J. Norton, E.J. Kramer, F.S. Bates, and P. Wiltzius. *Phys. Rev. Lett.*, **66**:1326, 1991.
- [169] G. Krausch, C.-A. Dai, E.J. Kramer, and F.S. Bates. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:3669, 1993.
- [170] G. Krausch. *Mat. Sci. Eng. Rep. R*, **14**:1, 1995.
- [171] S. Puri and K. Binder. *Phys. Rev. A*, **46**:R4487, 1992.
- [172] S. Puri and H.L. Frisch. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**:2109, 1997.
- [173] S. Puri and K. Binder. *Phys. Rev. Lett.*, **9**:1797, 2001.
- [174] R. Magerle. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:2749, 2000.
- [175] J.A. Marqusee. *J. Chem. Phys.*, **81**:976, 1984.
- [176] H. Wang and R.J. Composto. *Europhys. Lett.*, **50**:622, 2000.
- [177] H. Wang and R.J. Composto. *Phys. Rev. E*, **61**:1659, 2000.
- [178] H. Wang and R.J. Composto. *J. Chem. Phys.*, **113**:10386, 2000.

- [179] J. Rysz, H. Ermer, A. Budkowski, A. Bernasik, J. Lekki, G. Juengst, R. Brenn, K. Kowalski, J. Camra, M. Leka, and J. Jedlinski. *Eur. Phys. J. E*, **5**:207, 2001.
- [180] M. Kikuchi and K. Binder. *J. Chem. Phys.*, **101**:3367, 1994.
- [181] G.T. Pickett and A.C. Balasz. *Macromolecules*, **30**:3097, 1997.
- [182] E.D. Siggia. *Phys. Rev. A*, **20**:595, 1979.
- [183] K. Kawasaki and T. Ohta. *Physica A*, **118**:175, 1983.
- [184] F.S. Bates and P. Wiltzius. *J. Chem. Phys.*, **91**:3258, 1989.
- [185] M. Takenaka, T. Izumitani, and T. Hashimoto. *J. Chem. Phys.*, **92**:4566, 1990.
- [186] T. Koga, K. Kawasaki, M. Takenaka, and T. Hashimoto. *Physica A*, **198**:473, 1993.
- [187] T. Koga and K. Kawasaki. *Phys. Rev. A*, **44**:R817, 1991.
- [188] A.J. Bray. *Adv. Phys.*, **43**:357, 1994.
- [189] H. Tanaka. *Phys. Rev. E*, **56**:4451, 1997.
- [190] T. Araki and H. Tanaka. *Macromolecules*, **34**:1953, 2001.



# Lebenslauf

Name: Ellen Reister  
Geburtsdatum: 24. Februar 1973  
Geburtsort: Ruit, Baden–Württemberg  
Familienstand: ledig

## Studium

Seit Oktober 1998: Promotion in Physik am Institut für Physik, WA 331,  
an der Johannes Gutenberg–Universität Mainz  
gefördert durch das Graduiertenkolleg:  
*„Physik und Chemie supramolekularer Systeme“*  
und den SFB 262

Oktober 1992 – März 1998: Studium der Physik an der Universität Stuttgart  
Abschluss: Diplom–Physiker

10. März 1997 – 10. März 1998: Diplomarbeit:  
*Monte–Carlo–Simulationen des  $t$ - $J_z$ -Modells*

September 1994: Vordiplom in Physik

## Schule:

1983 – 1992: Eberhard–Ludwigs–Gymnasium in Stuttgart  
27. Mai 1992: Allgemeine Hochschulreife  
1979 – 1983: Grundschule in Filderstadt